ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ
ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 9
СЕНТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-09329 Подписано к печати 27/IX 1956 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 4
Печ. л. 10,6 Уч.-изд. листов 11,8 Заказ 653 Тираж 3850 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

Г. Г. УРАЗОВ и Д. П. БОГАЦКИЙ

ОСНОВЫ НОВЫХ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОМПЛЕКСНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ РУД

Для экономически эффективного разрешения проблемы комплексной химической переработки окисленных и силикатноокисленных железо-никелевых руд первостепенное значение имеет рациональное использование железа, содержащегося в значительных количествах в этих рудах. Проводившиеся ранее обширные исследования по гидрометаллургии окисленных железо-никелевых руд [1] не дали удовлетворительного решения этого вопроса, так как переход железа в растворы в количествах, существенно превышающих растворяющийся никель, обуславливал значительный расход растворителей, что служило причиной нерентабельности предлагавшихся процессов и приводило к потере всего извлеченного железа с растворами или кеками. Многолетние исследования в различных институтах, имевшие целью максимальное снижение перехода железа в раствор, также не привели к желательным результатам; удельный расход кислотных реагентов оставался попрежнему неприемлемо высоким, что обусловливало недостаточную рентабельность и технологичность предлагавшихся схем кислотного выщелачивания.

В противоположность проводившимся ранее исследованиям [1], когда с целью уменьшения расхода реагентов принимались специальные меры для снижения извлечения железа из руды, мы предложили [2] использовать неизбежно реагирующее железо путем повторного применения железосодержащих оборотных щелоков и других полупродуктов в качестве дешевых активных реагентов-растворителей. Это приводит к значительному снижению расхода реагентов в процессах гидрометаллургической переработки комплексных железо-никелевых руд.

В имеющих наибольшее практическое значение процессах сернокислотного выщелачивания с утилизацией сернистых газов [2,3] и хлоринации [4—5] комплексных окисленных и силикатных железо-никелевых руд, предложенных нами ранее [2—4], железо извлекается в форме его сульфатов и хлоридов. Поэтому наибольший практический интерес представляет выявление возможности и условий применения различных растворов этих соединений железа в качестве реагентов-растворителей в гидрометаллургии. Задачей проведенных с этой целью экспериментальных исследований было: 1) изучение процессов химического взаимодействия растворов сульфата окиси железа и хлорного железа различных концентраций, а также растворов минеральных кислот с типичными промышленными силикатными никелевыми минералами, закисью никеля и металлическим никелем; 2) исследование зависимости интенсивности этих процессов от физико-химических условий их проведения; 3) выявление оптимальных условий практического проведения этих процессов для максимального перевода ценных металлов в раствор; 4) исследование принципиальной возможности и оптимальных условий эффективного проведения предложенных процессов химической переработки комплексных окисленных и силикатноокисленных железо-никелевых руд важнейших промышленных месторождений СССР указанными растворителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования, методика проведения опытов и результаты исследований

Для проведения настоящих исследований были взяты: а) магнезиально-никелевые гидросиликатные минералы: гарниерит Уфалейского месторождения, гарниерит Аккермановского месторождения, непуито-гарниерит Уфалейского месторождения, никелевый керолит Аккермановского месторождения и никелевый девейлит того же месторождения; б) никелевые гидроалюмосиликатные минералы: никелевый алюмосиликат Айдырлинского месторождения и айдырлит того же месторождения; в) закись никеля; г) «активный» металлический никель, полученный восстановлением закиси и твердых растворов окислов [6] никеля водородом в разработанных ранее [7, 8] оптимальных условиях этих процессов; д) комплексные силикатноокисленные железо-никелевые руды: силикатноокисная руда Уфалейского месторождения, бедная силикатноокисная руда Батамшинского месторождения и отвальная силикатноокисная руда Айдербакского месторождения Халиловского района.

Взятая для выщелачивания закись никеля была приготовлена прокаливанием до постоянного веса в области температур выше 1100° твердого раствора окислов никеля, полученного разложением химически чистого нитрата никеля в области низких температур [8]. Силикатноокисленные минералы и руды были получены из Геолого-минералогического музея Академии наук СССР и из горно-геологических отделов Уфалейского никелевого завода и Южноуральского никелевого комбината.

С целью детального физико-химического изучения указанные минералы и руды были подвергнуты химическому, механическому, ситовому, магнитному, минералогическому, дифференциальному, термическому и денсиметрическому исследованиям; кроме того, была изучена восстановимость их различными восстановителями [9].

Гарниерит — $(Ni, Mg)O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ — наиболее распространенный силикатноокисный никелевый минерал зеленого цвета, имеет матовый блеск; твердость 2—2,5; излом ровный, плоскораковистый и раковистый. Агрегаты гелевидные, реже — землистые. Разбавленные кислоты на холоду практически не действуют, при кипячении в них минерал слегка разлагается; при нагревании разлагается концентрированными соляной и серной кислотами. Действие растворов солей на гарниерит не изучено.

Непуит — $3(Ni, Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — широко распространенный силикатноокисный минерал никеля, являющийся продуктом частичного замещения окиси магния закисью никеля в серпентине. Представляет собой явно кристаллический минерал, вероятно, гексагональной формы и образует обычно продолговатые кристаллики или пластинки голубовато-зеленого цвета; твердость 2—3; плотность 2,7—2,8. Взаимодействует с минеральными кислотами аналогично гарниериту. Действие растворов солей на непуит не изучено.

Никелевый керолит — $(Mg, Ni)O \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ — представляет собой гелевидный магнезиально-никелевый гидросиликат яркого голубовато-зеленого цвета, весьма хрупкий, излом раковистый; твердость 2—2,5; не чертится и не полируется ногтем. Агрегаты плотные, гелевидные. Слабые кислоты на керолит на холоду практически не действуют, а при кипячении только частично разлагают его. В концентрированных соляной и серной кислотах при кипячении керолит разлагается полностью. Взаимодействие никелевого керолита с растворами солей не изучено.

Никелевый девейлит — $4(Mg, Ni)O \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$ — представляет собой магнезиально-никелевый гидросиликат яркого травяно-зеленого цвета, матового блеска до стеклянного, хрупкий; твердость 2,5—3,5. Агрегаты гелевидные. Слабые кислоты на девейлит практически не действуют, в кон-

центрированной соляной кислоте он разлагается при кипячении. Взаимодействие никелевого девейлита с растворами солей не исследовано.

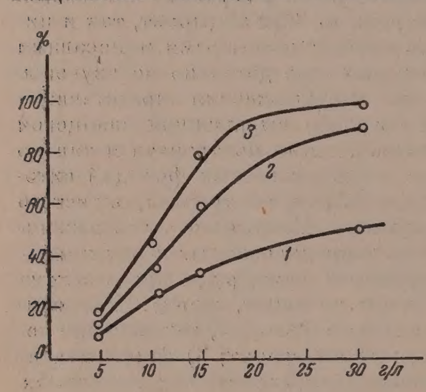
Никелевый алюмосиликат и айдырлит — гидроалюмосиликаты переменного состава; химические формулы их твердо не установлены. Макроскопически никелевый алюмосиликат представлен большими совершенно однородными, жирными на ощупь, кусками яркого голубого цвета; айдырлит макроскопически представлен кусочками довольно сухого на ощупь минерала светлого зеленовато-голубого цвета. Микроскопически основная масса образца айдырлита представлена тесной смесью этого минерала в виде шестовато-лучистых, непуитоподобных агрегатов с кварцем. Никаких известных силикатноокисленных минералов никеля в образцах никелевого алюмосиликата микроскопически не обнаружено. Как айдырлит, так и никелевый алюмосиликат являются новыми силикатноокисными минералами никеля, физико-химические свойства которых еще детально не изучены.

Силикатноокисная руда Уфалейского месторождения представлена желто-бурой охристо-глинистой массой со слабо выраженной сланцевой текстурой и с тонкими линзовидными включениями нонтронита и сильно выщелоченного хризотила. Немагнитная часть различных фракций ситового анализа состоит в основном из талька, кварца, нонтронита, охристого гидрогетита, гидрогематита и ферригаллуазита. Магнитная часть различных фракций состоит из свободных сильно корродированных зерен магнетита. Основная масса мелкокусковой зернистой части руды представлена минералами, не содержащими никеля (тальк, магнетит, кварц). Носителями никеля в этой руде являются: 1) глинистые фракции, содержащие соединения никеля в адсорбированном виде; 2) нонтронит; 3) ферригаллуазит и 4) охристый гидрогетит. Явно индивидуализированных никелевых минералов, за исключением весьма редких единичных чешуек непуита, в исследованной руде нет; не обнаружено в ней и кобальтоносных минералов, за исключением весьма редких единичных включений асболана. Результаты химико-минералогического исследования уфалейской руды показывают, что эта руда относится к типу бедных силикатноокисных тальковатых железо-никелевых руд, почти не содержащих кобальта, и характерна для указанного типа руд месторождения Уфалейского района.

Силикатноокисная руда Батамшинского месторождения представлена рыхлой охристой массой темнобурого цвета, содержащей многочисленный обломочный материал, состоящий из выщелоченного, слегка керолитизированного, нонтронитизированного и опализированного серпентинита, опала, нонтронита, доломита и серпофита. Немагнитная часть различных фракций ситового анализа в своей основной массе состоит из гиалита, халцедона, кварца, серпентинита, нонтронита, охристого гидрогетита и др. Магнитная часть различных фракций состоит в основном из магнетита и выщелоченного серпентинита в смеси с другими минералами. По своему химико-минералогическому составу руда, как состоящая в основном из охры и нонтронитизированного, а также выщелоченного серпентинита, относится к типу смешанных руд. Никель, переходящий преимущественно в немагнитные фракции, содержится в этой руде в виде следующих минералов: 1) гарниерита, содержащего до 45% закиси никеля; 2) асболана, содержащего до 10—12% закиси никеля; 3) псиломеланвада, содержащего до 20% закиси никеля; 4) нонтронита, содержащего до 3—5% закиси никеля; 5) серпентина, содержащего до 1% адсорбированной закиси никеля; 6) керолита, содержащего до 1% закиси никеля в адсорбированном виде и 7) гидроокислов железа, содержащих адсорбированную закись никеля в переменных количествах. По количеству никельсодержащих минералов в руде резко преобладают нонтронит и гидроокислы железа. Относительные количества индивидуализированных никелевых силикатов весьма незначительны. Крайне незначительные количества в этой руде асболана и псиломеланвадов определяют ее как весьма бедную и с точки зрения содержания в ней кобальта. Бедная силикатноокисная железо-никелевая

руда Батамшинского месторождения является характерной для большинства месторождений этих руд в Орско-Актюбинском районе.

Силикатноокисная руда Айдербакского месторождения, принадлежащая к типу крайних продуктов разложения серпентинитов, представлена обохренным нонтронитизированным серпентинитом оливково-зеленого с бурым оттенком цвета. Большая часть руды состоит из нонтронита. В значительном количестве присутствует гидрогематит. Небольшое количество крупнообломочного материала в рыхлой основной массе руды состоит преимущественно из опала с пленками и дендритами окислов марганца, сильно выщелоченного нонтронитизированного серпентинита и черного марганцовистого халцедона. Немагнитная часть различных фракций ситового анализа состоит в основном из опала, халцедона, нонтронита, гидрогетита. В магнитных фракциях присутствует преимущественно магнетит, а также гидрогетит и хромшпинелиды. Индивидуализированные никелевые минералы встречаются в руде в крайне незначительном количестве. Никель тонко диспергирован в руде в виде гарниерита, празопала и нонтронита. Кобальтсодержащие асболаны и псиломеланвады отсутствуют вовсе. Исследованная руда Айдербакского месторождения является типичной отвальной силикатноокисной железо-никелевой рудой, характерной для месторождений этого типа руд в Халиловском районе.



Фиг. 1. Извлечение никеля из гарниерита при выщелачивании его растворами сульфата окиси железа в зависимости от состава растворителя и продолжительности процесса выщелачивания: *1* — 2 *ч*; *2* — 4 *ч*; *3* — 6 *ч*;

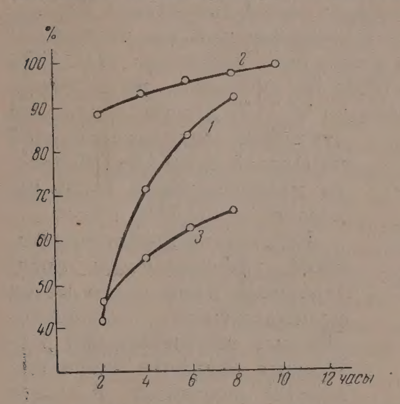
Соответственно задачам настоящего исследования указанные силикатные никелевые минералы, закись никеля, металлический никель и силикатноокисные никелевые руды были подвергнуты выщелачиванию растворами: сульфата окиси железа, хлорного железа, серной и азотной кислот различных концентраций. Условия выщелачивания в процессе выполнения излагающихся экспериментальных исследований соответственно изменялись с целью изучения следующих основных вопросов: 1) зависимости интенсивности процессов выщелачивания от состава исходных растворов, от температуры и продолжительности процессов выщелачивания; 2) роли и влияния: концентраций сульфата, хлорида железа и минеральных кислот в растворе и изменения концентраций этих растворителей в процессах выщелачивания; 3) влияния изменения кислотности среды при этом; 4) влияние этих факторов на переход никеля в раствор в исследованных процессах выщелачивания.

Подлежащие выщелачиванию окислы, минералы и руды никеля измельчались до — 200 меш. Опыты выщелачивания проводились в стеклянных стаканах с механическим перемешиванием пульпы импеллерной мешалкой от электромотора. Восстановление окислов, минералов и руд никеля перед выщелачиванием производилось в оптимальных условиях соответствующих процессов, разработанных в предыдущих исследованиях [9, 10].

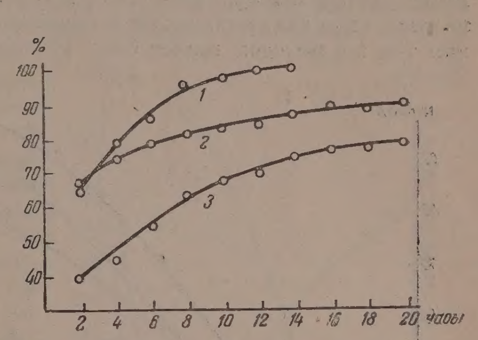
Химический анализ полученных растворов и кеков от выщелачивания производился обычными методами аналитической химии.

Некоторые результаты проведенных исследований представлены на фиг. 1—8. Как следует из приведенных экспериментальных данных, в противоположность имеющимся в литературе указаниям [11], закись никеля недостаточно интенсивно реагирует с растворами сульфата окиси железа различных концентраций и, следовательно, бунзенит не может быть

достаточно эффективно выщелочен из окисных никелевых руд этим методом. Значительно интенсивнее, как нами впервые установлено в противоположность литературным данным [11], растворы сульфата окиси железа



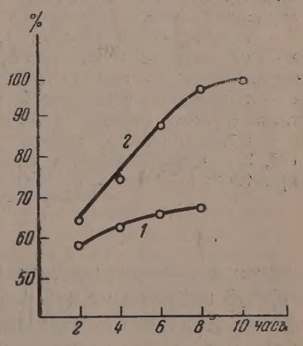
Фиг. 2. Извлечение никеля из непуито-гарниерита и никелевого алюмосиликата выщелачиванием растворами: *1* — выщелачивание непуито-гарниерита раствором сульфата окиси железа (65 *г/л*); *2* — выщелачивание алюмосиликата никеля раствором сульфата окиси железа (30 *г/л*); *3* — выщелачивание никелевого алюмосиликата раствором серной кислоты (3%)



Фиг. 3. Извлечение никеля из никелевых керолита и девейлита: *1* — выщелачиванием никелевого керолита раствором сульфата окиси железа (30 *г/л*); *2* — выщелачиванием никелевого девейлита раствором сульфата окиси железа (45 *г/л*); *3* — выщелачиванием никелевого девейлита раствором сульфата окиси железа (30 *г/л*)

взаимодействуют с естественными магнезиально-никелевыми гидросиликатными и гидроалюмосиликатными минералами никеля, что представляет большой научный и практический интерес.

Никель из его магнезиально-гидросиликатных минералов — гарниерита (фиг. 1), непуито-гарниерита (фиг. 2), никелевых керолита и девейлита (фиг. 3) — может быть практически полностью извлечен в раствор исследованным методом выщелачивания их растворами сульфата окиси железа. Никель из его гидроалюмосиликатных минералов — айдырлита (фиг. 4) и никелевого алюмосиликата (фиг. 2) — также практически полностью может быть выщелочен растворами сульфата окиси железа.

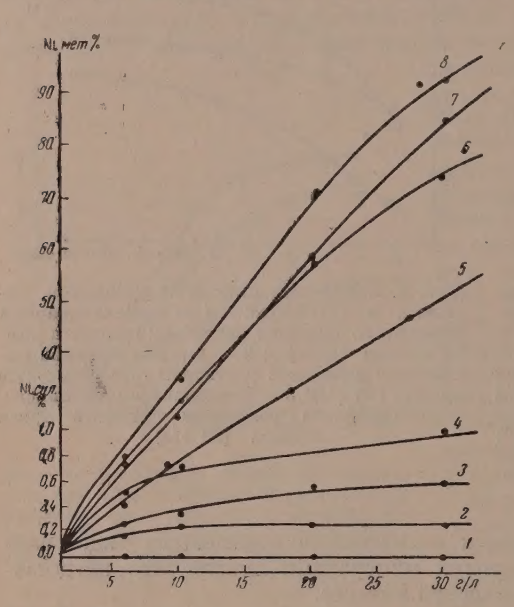


Фиг. 4. Извлечение никеля из айдырлита выщелачиванием растворами сульфата окиси железа: *1* — 30 *г/л*; *2* — 45 *г/л*

Полученные впервые результаты экспериментального исследования процессов взаимодействия различных магнезиальногидросиликатных и гидроалюмосиликатных минералов никеля с растворами сульфата окиси железа открывают новые пути в гидрометаллургии силикатноокисных никелевых руд. Как установлено предыдущими исследованиями [12], никель в этих рудах присутствует главным образом в виде его магнезиально-никелевых гидросиликатов и гидроалюмосиликатов переменного состава. Бунзенит же в силикатноокисных никелевых рудах встречается крайне редко и в весьма незначительных количествах. Так как магнезиально-никелевые гидросиликаты и гидроалюмосиликаты достаточно хорошо выщелачиваются растворами сульфата окиси железа, то следует ожидать, что никель и из его силикатноокисных руд может быть достаточно

эффективно извлечен предложенным методом выщелачивания этих руд указанными растворами.

Специально проведенные исследования подтвердили этот практический вывод. Как экспериментально доказано нами, из силикатноокисной никелевой руды Уфалейского месторождения предложенным методом выщелачивания растворами сульфата окиси железа может быть извлечено до 95,16% никеля, из силикатноокисной никелевой руды Баташинского месторождения тем же методом может быть извлечено до 96,71% никеля и даже из отвальной силикатноокисной никелевой руды Айдербакского месторождения было извлечено до 95,71% никеля.



Фиг. 5. Переход в раствор никеля в процессе выщелачивания растворами хлорного железа: *1* — гарниерита в течение 1, 2 и 3 *ч* при 15°; *2* — гарниерита в течение 0,5 *ч* при 100°; *3* — металлического никеля в течение 1 *ч* при 15°; *4* — гарниерита в течение 2 *ч* при 100°; *5* — металлического никеля в течение 1 *ч* при 15°; *6* — металлического никеля в течение 2 *ч* при 15°, *7* — металлического никеля в течение 0,5 *ч* при 100°; *8* — металлического никеля в течение 1 *ч* при 100°

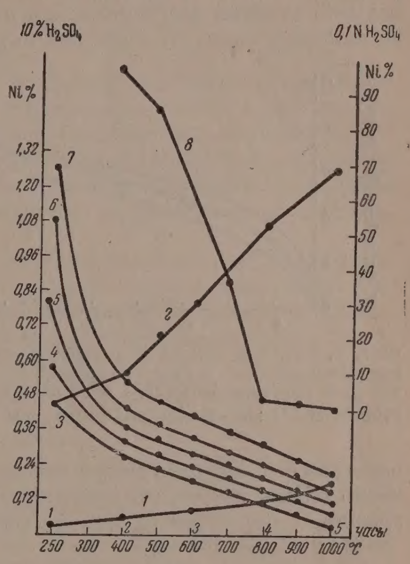
Вследствие достаточно высокой эффективности предложенный нами ранее метод выщелачивания силикатноокисных никелевых руд растворами сульфата окиси железа [2] открывает большие возможности снижения расхода серной кислоты при гидрометаллургической переработке этих руд. Расходующаяся в огромных количествах на реакции с железом и его соединениями серная кислота не выводится из производственного цикла, а используется при повторных выщелачиваниях оборотными сульфатными растворами, что приводит к значительному снижению ее удельного расхода.

Кроме возможности использования серной кислоты, прореагировавшей с железом в процессе выщелачивания окисных железо-никелевых руд, разработанный нами метод [3] отличается большими практическими преимуществами и с точки зрения получения необходимых для гидрометаллургического производства растворов серной кислоты из отбросных сернистых газов. Обработка оборотных сульфатно-железистых щелоков воздухом и сернистыми газами [2, 3] обеспечивает получение нужных растворов сульфата окиси железа и регенерацию серной кислоты в растворе за счет использования сернистых газов.

Таким образом экспериментально доказано, что предложенное нами ранее [2, 3] использование оборотных железистых растворов значительно снижает общий расход серной кислоты, которую при этом возможно получать непосредственно в процессе выщелачивания за счет утилизации аэрирующих пульпу отбросных сернистых газов, что весьма экономично.

Результаты экспериментального исследования процессов взаимодействия растворов хлорного железа и минеральных кислот с окислами никеля, а также с силикатноокисными минералами и рудами представляют не только технологический, но и опробовательно-методологический интерес. Растворы хлорного железа в исследованных условиях (без подогрева пуль-

пы и без применения высоких давлений) в процессе выщелачивания практически не взаимодействуют с закисью никеля и гарниеритом и весьма незначительно реагируют с ними в процессе кипячения пульпы. Активный же металлический никель, полученный восстановлением закиси его водородом, практически полностью растворяется в процессе выщелачивания его в исследованных условиях растворами хлорного железа, содержащими 30 *г/л* железа и больше (фиг. 5). Это дает основание считать, что выщелачивание восстановленных окислов, а также силикатноокисных минералов и руд никеля растворами хлорного железа может быть применено в качестве метода производственного определения степени их восстановления. Кроме того, проведенные экспериментальные исследования намечают эффективные пути использования хлорного железа в гидрометаллургии никеля, которое в значительных количествах получается в разработанных ранее [4, 13] процессах хлоринации окисных и силикатноокисных железо-никелево-кобальтовых руд. Это имеет существенное практическое значение с точки зрения повышения рентабельности метода хлоринации за счет значительного уменьшения удельного расхода хлора путем применения получающегося хлорного железа в качестве реагента-растворителя.



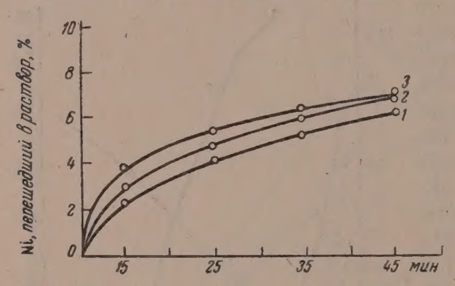
Фиг. 6. Взаимодействие окислов никеля и их твердых растворов с растворами серной кислоты: *1* — взаимодействие закиси никеля с 10%-ным раствором H_2SO_4 при 10° в течение 1—5 *ч*; *2* — взаимодействие окиси никеля с 10%-ным раствором H_2SO_4 при 10° в течение 1—5 *ч*; *3* — взаимодействие твердых растворов окислов никеля с 10%-ным раствором H_2SO_4 при 10° в течение 1 ч; *5* — взаимодействие твердых растворов окислов никеля с 10%-ным раствором H_2SO_4 при 10° в течение 3 *ч*; *6* — то же в течение 4 *ч*; *7* — то же в течение 5 *ч*; *8* — взаимодействие закиси никеля с 0,1 *N* раствором H_2SO_4 при 80°. (По оси абсцисс отложена температура получения твердых растворов окислов никеля в °C и продолжительность процесса в часах)

Исследование процессов взаимодействия растворов минеральных кислот с окислами, силикатными минералами и силикатноокисными рудами никеля показало следующее: исследованные растворы серной кислоты крайне незначительно реагируют с закисью и окисью никеля в изученных условиях (фиг. 6). Несколько большее извлечение никеля достигается выщелачиванием силикатноокисных минералов и руд никеля исследованными растворами серной кислоты (фиг. 7). Однако интенсивность рассматриваемых процессов значительно ниже, чем интенсивность процессов выщелачивания силикатноокисных минералов и руд никеля растворами сульфата окиси железа. Проведенные опыты показывают, что выщелачивание невосстановленных силикатноокисных никелевых руд растворами серной кислоты недостаточно эффективно, что вполне объясняется изученной ранее физико-химической природой этих руд [12].

Опыты выщелачивания окислов и силикатных минералов никеля исследованными растворами азотной кислоты показывают, что интенсивность этих процессов еще менее значительна, чем в случае выщелачивания растворами серной кислоты. Например, при выщелачивании закиси никеля 20%-ным раствором азотной кислоты в течение 2 *ч* в раствор переходят только следы никеля, а из непуито-гарниерита в тех же условиях выщелачивается всего ~1% от содержащегося в нем никеля, т. е. только неси-

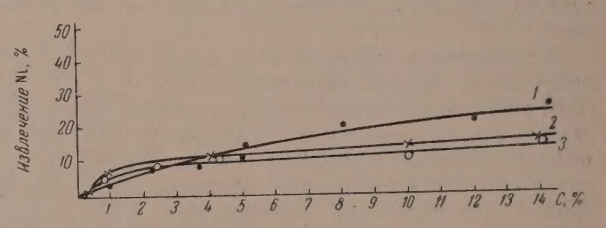
лицированные окисленные соединения никеля, в различных количествах присутствующие в силикатноокисленных никелевых минералах.

Приведенные результаты экспериментального изучения процессов взаимодействия растворов серной и азотной кислот с окислами, силикатноокисными минералами и рудами никеля (фиг. 8) показывают возможность применения процесса выщелачивания ими восстановленных никелевых окислов, минералов и руд с целью приближенного определения относительной степени восстановления их водородом. Так как соединения закиси никеля в силикатноокисных никелевых рудах восстанавливаются практически нацело [10, 14] в самом начале процесса восстановления, а прокаленные невосстановленные силикатные соединения никеля незначительно реагируют с этими растворами, то в процессе выщелачивания ими в раствор переходит главным образом химически весьма активный свежевосстановленный металлический никель. Учитывая невысокое содержание никеля в исследованных бедных и отвальных железо-никелевых рудах, десятые доли процента силикатного никеля от невосстановленных остатков его, которые могут перейти в раствор наряду с весьма реакционноспособным свежевосстановленным никелем, составляют ничтожную погрешность определения степени восстановления руды этим методом.



Фиг. 7. Переход никеля в раствор в процессе выщелачивания непуито-гарниерита: *1* — 1%-ным раствором H_2SO_4; *2* — 2%-ным раствором H_2SO_4; *3* — 3%-ным раствором H_2SO_4

Метод серно- и азотнокислотного выщелачивания гораздо менее применим к определению степени восстановления силикатноокисных никелевых руд окисью углерода или содержащими ее газами, а также твердым углеродом. Как доказано нашими предыдущими исследованиями [15, 18], никель, восстановленный в этих условиях, обладает пониженной реакционной активностью в гидрометаллургических процессах и, следовательно, переходит в раствор при выщелачивании значительно медленнее и менее полно. Установленное впервые нами ранее [2, 15] существенное уменьшение растворимости никеля с повышением температуры процесса его восстановления делает этот метод совершенно не применимым в данном случае.



Фиг. 8. Извлечение никеля из богатой аккермановской руды выщелачиванием ее растворами кислот в зависимости от их концентрации: *1* — H_2SO_4; *2* — HCl; *3* — HNO_3

Так как до проведения настоящих исследований точного метода оценки степени восстановления никелевых и кобальтовых окислов, минералов и руд не было, то можно считать, что предлагаемый нами приближенный способ оценки относительной степени восстановления этих соединений, минералов и руд имеет контрольно-опробовательное значение.

В литературе нет также указаний и по вопросу о возможности эффективного селективного выщелачивания никеля из его силикатов растворами сульфата окиси железа. Предположение же Герреншмидта [11], что растворы сульфата окиси железа активно взаимодействуют с закисью никеля, нашими исследованиями не подтвердилось.

Как показали специально поставленные опыты, закись никеля совершенно незначительно реагирует с растворами сульфата окиси железа даже в оптимальных условиях, обеспечивающих практически полное извлечение никеля из его силикатноокисных минералов и руд.

В заключение авторы выражают благодарность Г. С. Грицаенко, Л. Г. Бергу, С. П. Гандельман и начальнику Главникелькобальта Министерства цветной металлургии СССР А. А. Миронову за активное участие и содействие в работе.

ВЫВОДЫ

1. Свежевосстановленный водородом металлический никель практически полностью растворяется в процессе его взаимодействия с растворами хлорного железа и минеральных кислот в исследованных условиях, а поэтому перед выщелачиванием этими растворителями окисные и силикатноокисные железо-никелевые руды должны подвергаться восстановлению водородом или максимально обогащенными им техническими или естественными газами.

2. Растворы сульфата окиси железа исследованного состава вазимодействуют с магнезиально-гидросиликатными и гидроалюмосиликатными минералами никеля значительно интенсивнее, чем растворы хлорного железа и минеральных кислот, и в соответствующих условиях достаточно эффективно выщелачивают никель из этих минералов.

3. Никель из его различных силикатноокисных минералов и руд может быть практически полностью извлечен предложенным методом выщелачивания их растворами сульфата окиси железа.

4. Экспериментально доказана возможность высокого извлечения никеля из отвальных и бедных силикатноокисных железо-никелевых руд различных промышленных месторождений методом выщелачивания их растворами сульфата окиси железа, легко получающимися из оборотных сульфатно-железистых щелоков простейшими методами.

5. Показано, что предложенное нами ранее [2] применение оборотных сульфато-железистых щелоков с попутной утилизацией отбросных сернистых газов для получения необходимых растворов серной кислоты существенно снижает общий расход кислоты при сернокислотном выщелачивании окисных и силикатноокисных железо-никелево-кобальтовых руд.

6. Показано контрольно-опробовательное значение исследованных методов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
25. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Уразов, Металлургия никеля, ОНТИ, М. 1935.
2. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОХН 1944, 272.
3. Г. Г. Уразов и Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 194.
4. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОТН, № 9, 629 (1944).
5. Д. П. Богацкий, ДАН 45, № 2, 65 (1944); 55, № 9, 849 (1947).
6. Д. П. Богацкий, ЖОХ 7, № 9, 1397 (1937).
7. Д. П. Богацкий, Металлург, 4, 58 (1937); там же 7, 90 (1937; 1, 84 (1938); 2, 18 (1938).
8. Д. П. Богацкий, ЖОХ 21, № 1, 3 (1951).
9. Д. П. Богацкий. Изв. АН СССР, ОТН, № 6, 891 (1946); там же № 1, 59 (1947).
10. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОТН № 12, 1809 (1946).
11. А. С. Гарнак, Гидрометаллургия никелевых руд, Металлургиздат, М, 1938.
12. Д. П. Богацкий, и Г. Г. Уразов, Изв. АН СССР, ОТН № 3, 108 (1955).
13. Д. П. Богацкий, ЖПХ 17, № 6, 346 (1944).
14. Д. П. Богацкий, Сб. научных трудов МИЦМиЗ, № 6, 58 (1938).
15. Д. П. Богацкий, Сб. научных трудов МИЦиЗ, № 11, 73 (1945).
16. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОТН № 1, 105 (1947).
17. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОТН № 10, 1512 (1949).
18. Д. П. Богацкий, ЖПХ 20, № 1—2, 81 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

М. М. ДУБИНИН и Е. Д. ЗАВЕРИНА

ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИ АДСОРБИРОВАННОГО И ХЕМОСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА НА АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПО ПАРАМ ВОДЫ

Обзор литературы и обобщение результатов ранее выполненных исследований даны в статье одного из авторов [1]. В зависимости от условий опыта обязанное проявлению химических сил взаимодействие кислорода с активными углями, предварительно эвакуированными при 1000°, сводится к химической адсорбции (приблизительно до 100°) или к хемосорбции, достаточно ярко выраженной при температурах ~ 200° и более высоких. В результате происходит образование поверхностных окислов угля, функциональные свойства которых зависят от температуры, при которой происходила сорбция кислорода.

Изучению влияния поверхностных окислов, образующихся при взаимодействии активных углей и кислорода в интервале температур 350—500°, на адсорбцию паров различной природы посвящены работы Брунса и Максимовой [2] и наши исследования [3—6]. Элементарный состав углей, содержащих поверхностные окислы, изучен в одной из наших работ [7]. Таким образом, достаточно детально исследовано влияние на адсорбцию различных парообразных веществ кислых поверхностных окислов, образующихся при относительно высоких температурах (350—500°). Нам не известны исследования, в которых было бы оценено влияние на адсорбцию паров только химически адсорбированного кислорода и хемосорбированного кислорода в начальной области хемосорбции, т. е. при 200°. Исследование в этом направлении и составляет основную задачу настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Для возможно более полного исключения роли химически адсорбированного кислорода было необходимо производить термическую обработку навески угля в вакууме при температуре 1000° и по ее охлаждении при откачке до температуры опыта в 20° осуществлять измерения изотерм адсорбции паров без приведения угля в соприкосновение с кислородом воздуха. Далее, по замыслу исследования, предварительно эвакуированный уголь должен приводиться в контакт с кислородом в условиях протекания химической адсорбции или хемосорбции. Поэтому аппаратура должна давать возможность непосредственного определения по привесу угля количества химически связанного углем кислорода с последующим измерением изотермы адсорбции пара.

Для решения этих задач мы применили метод сорбционных весов. В ранее описанном приборе для измерения изотерм сорбции [8] была изменена конструкция трубки с сорбционными весами. Новая сорбционная трубка была сделана в нижней части из толстостенного кварца (560 *мм*) и имела диаметр в 40 *мм* и общую длину в 920 *мм*. Верхняя часть трубки

(360 *мм*) была выполнена из стекла и при помощи шлифа соединялась с нижней. Нижний конец трубки был запаян, а верхний имел шлиф для пробки с крючком для подвешивания сорбционных весов.

Шлиф был снабжен ртутным затвором для герметизации системы. Боковой отвод из стеклянной части соединял сорбционную трубку через ртутный затвор с оставшейся неизменной частью прибора, содержащей U-образный ртутный манометр, манометр Мак-Леода и воронку с пористым дном для введения в систему через слой ртути газов (кислорода или водорода), а также паров адсорбируемой жидкости.

К крючку пришлифованной пробки подвешивалась кварцевая спиралька с чувствительностью 0,0145 *мг* на одно деление окулярного винтового микрометра катетометра, соответствующее 0,0025 *мм*. К нижнему крючку кварцевой спирали подвешивалась кварцевая нить с весом 110 *мг* и длиной 595 *мм* и снабженный крючком тонкостенный кварцевый шарик диаметром 10 *мм* с двумя боковыми отверстиями, в котором помещалась навеска угля $\sim$ 100 *мг*. Вес шарика составлял 46,3 *мг*. Шарик с углем находился на расстоянии $\sim$75 *мм* от запаянного конца кварцевой трубки. Применение сосуда для угля в виде шарика с двумя отверстиями с боков в верхней части диаметром $\sim$ 2 *мм* взамен открытой чашечки в значительной степени предотвращало выброс угля в начальной стадии эвакуирования.

При помощи широкого зажима, расположенного вблизи шлифа, сорбционная трубка крепилась в строго вертикальном положении к массивному металлическому штативу таким образом, что оставался свободный доступ к нижнему концу трубки. Несложное подъемное приспособление позволяло помещать нижнюю часть сорбционной трубки в трубчатую электрическую печь с платиновой обмоткой или в ультратермостат. Электрическая печь имела жаровую трубу диаметром 65 *мм* и длиной 300 *мм*. Корпус печи был снабжен водяной охлаждающей рубашкой в медной оболочке для устранения нагревания прибора восходящими потоками горячего воздуха. Нижнее отверстие жаровой трубки было закрыто асбестовыми листами; верхнее отверстие в надвинутом положении печи герметизировалось асбестовыми прокладками с отверстиями, в которые плотно проходила сорбционная трубка. В рабочем положении печи шарик с углем находился в зоне постоянной температуры. Измерение температуры производилось платиново — платинородиевой термопарой, помещенной в пространстве между жаровой трубой и кварцевой трубкой на уровне шарика с навеской угля.

2. В качестве объектов исследования служили два образца беззольных активных углей из сахарозы, полученные путем активирования продукта карбонизации сахарозы углекислым газом при температуре 850°. Для угля 1 обгар в результате активирования составлял 6% и угля 2 $\sim$ 20%. Оба угля относились к первому структурному типу [9]. Константы уравнения изотермы адсорбции для стандартного пара — бензола составляли:

Уголь 1 $W_0 = 0{,}093$ *см³/г*; $B = 0{,}552 \cdot 10^{-6}$
Уголь 2 $W_0 = 0{,}305$ *см³/г*; $B = 0{,}547 \cdot 10^{-6}$

Уравнение изотермы адсорбции для активных углей первого структурного типа было хорошо применимо в широком интервале равновесных относительных давлений от $1 \cdot 10^{-5}$ до 0,4. Таким образом, избранные образцы углей существенно отличались по предельным объемам сорбционного пространства; константы B, характеризующие кривизну изотерм в начальной области, были близки для обоих углей. В ходе исследования выявилась целесообразность применения угля 1 в виде более крупной фракции, не содержащей угольной пыли. Отсеянная фракция зерен между ситами с отверстиями в 0,25 и 0,5 *мм* будет обозначаться, как уголь 1к. По своим адсорбционным свойствам угли 1 и 1к практически не различались.

Благодаря относительно малому объему микропор уголь 1 представлял

существенные преимущества в исследовании по причине относительно небольших величин сорбции для области заполнения микропор. По объему микропор уголь 2 мало отличался от технических углей.

В качестве адсорбируемого вещества применялись водяные пары, наиболее сильно реагирующие на химическое состояние поверхности угля, за счет изменения числа первичных адсорбционных центров [5]. Резкое уменьшение числа первичных адсорбционных центров достигалось путем термической обработки активного угля в вакууме при 1000°. Опыты этой серии, обозначаемой буквой А, проводились в следующих условиях: эвакуирование трехступенчатым ртутным насосом проводилось 4 *ч* при температуре 1000°. Охлаждение угля до 20° производилось при работающем ртутном насосе. После этого система отсоединялась поворотом крана от вакуумной части, определялась потеря в весе навески угля, вычислялся исходный вес навески и проводилось измерение изотермы сорбции паров воды без приведения угля в контакт с кислородом воздуха, как это делалось в опытах предыдущих исследователей.

В серии опытов В эвакуированный в указанных выше условиях уголь приводился по охлаждении до 20° в контакт с кислородом при давлении 50 *мм*. Кислород получался путем термического разложения обезвоженного химически чистого препарата перманганата калия. После 12—14 *ч* выдерживания угля в атмосфере кислорода производилось эвакуирование прибора до достижения постоянства веса навески с углем. Измерялся прирост веса угля, обязанный необратимой химической адсорбции кислорода. После этого производилось измерение изотермы сорбции паров воды.

Для изучения влияния на адсорбцию хемосорбированного углем кислорода навеска угля после эвакуирования при 1000° (в отдельных опытах при 450°) охлаждалась до 200° и в систему вводился кислород до давления в 50 *мм*. Выдерживание угля в контакте с кислородм при 200° производилось 10 *ч*. После охлаждения угля до 20° определялось изменение веса, и прибор подвергался эвакуированию при 20° до достижения постоянства веса угля. Вслед за этим измерялась изотерма сорбции паров воды. Эти опыты составляли серию С.

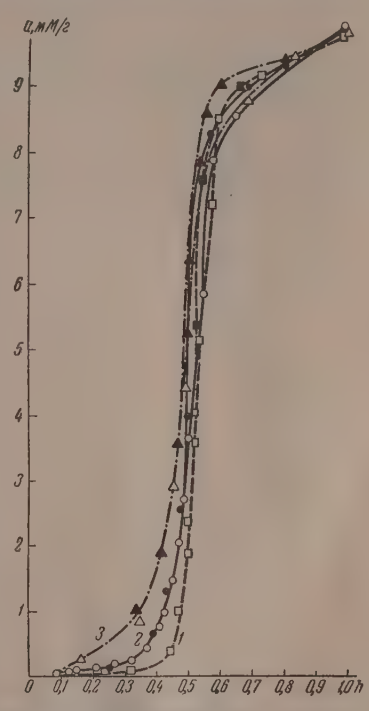
Для оценки влияния восстановительной атмосферы на разрушение поверхностных окислов угля в отдельных опытах производилась термическая обработка угля в атмосфере водорода при 1000° (опыты серии Д). Для этой цели уголь предварительно эвакуировался 6 *ч* при 450° и по охлаждении до 20° определялся его исходный вес. Далее температура повышалась и по достижении 450° в систему впускался водород до давления ~100 *мм*. Нагревание производилось до 1000° и при этой температуре уголь выдерживался 4 *ч*. На следующий день уголь вновь нагревался до 1000° на протяжении часа, после чего включался ртутный насос и производилось эвакуирование угля на протяжении часа. После охлаждения при откачке до 20° измерялся вес угля и определялась изотерма адсорбции паров воды.

Так как описанная предварительная обработка углей изменяла химические свойства их поверхности, то полученные образцы обозначались номером угля и индексом серии, например уголь 2А. Для каждого варианта предварительной обработки обычно проводилось несколько опытов. Поэтому в необходимых случаях, помимо обозначения угля, будет указываться номер опыта. В большинстве случаев выводы делались на основании средних результатов опытов.

Помимо изложенных выше, производились обычные измерения изотерм сорбции паров воды на образцах углей, хранившихся в запаянных пробирках в контакте с воздухом. В этих случаях предварительное эвакуирование углей производилось при температуре 450° на протяжении 6 *ч* и после этого проводились измерения изотерм. Угли в таких опытах будут обозначаться только одним номером, например уголь 2.

3. Для общей оценки характера влияния химического состояния по-

верхности угля на форму изотерм сорбции и десорбции паров воды были поставлены предварительные опыты с углем 1, термически обработанным в вакууме при 1000° (уголь 1А), тем же образцом угля с обычным состоянием поверхности (уголь 1) и образцом угля, содержащим хемосорбированный кислород в форме поверхностных окислов (уголь 1С). Результаты измерений изотерм сорбции и десорбции паров воды при 20° изображены графически на фиг. 1.



Фиг. 1. Изотермы сорбции и десорбции паров воды при 20°: *1* — уголь 1А; *2* — уголь 1; *3* — уголь 1С (черные значки отвечают десорбционным ветвям)

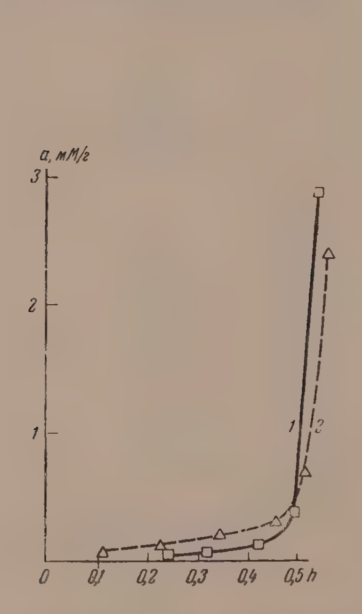
Изотермы указывают на весьма существенное влияние химического состояния поверхности угля в адсорбционной области. Уголь 1А, предварительно эвакуированный при 1000°, вплоть до относительного давления $h = 0{,}4$ адсорбирует малые количества водяных паров (кривая *1*). При бо́льших относительных давлениях наблюдается резкий подъем адсорбционной ветви изотермы. Уголь 1 с обычным состоянием поверхности, хранившийся в контакте с кислородом воздуха, содержит на своей поверхности химически адсорбированный кислород в форме поверхностных окислов основного характера. Более значительное число первичных адсорбционных центров приводит к заметно повышенным величинам адсорбции в начальной области изотермы; ветвь изотермы более плавно и при меньших относительных давлениях испытывает резкий подъем (кривая *2*). И, наконец, образование значительных количеств поверхностных окислов в результате хемосорбции кислорода при 200° в случае угля 1С приводит к значительному возрастанию величин адсорбции в начальной части изотермы. Область резкого подъема изотермы еще более смещена в сторону меньших относительных давлений (кривая *3*).

При высоких относительных давлениях сорбционные и десорбционные ветви изотерм не совпадают и образуют характерные для изотерм сорбции паров воды на активных углях гистерезисные петли. Благодаря малому обгару при активировании угля 1 и весьма мелкой пористости (для этого угля наблюдается обратный ряд при адсорбции уксусной, пропионовой, валериановой и гептиловой кислот из водных растворов) точки начала гистерезиса отвечают величинам сорбции в 4—5 *мМ/г*. При меньших величинах сорбции сорбционные и десорбционные точки удовлетворительно укладываются на одни и те же кривые для каждого образца угля, что свидетельствует об обратимом характере первичного адсорбционного процесса.

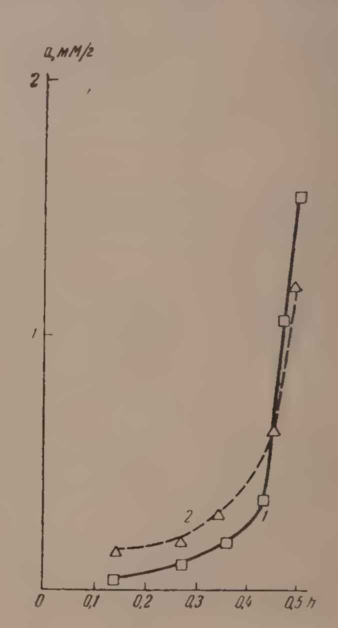
В области гистерезиса влияние химического состояния поверхности угля выражено менее ярко и в основном оно обязано смещению областей резкого подъема изотерм в первичном адсорбционном процессе. Предельные величины сорбции для углей 1А, 1 и 1С практически одинаковы и заключаются в интервале 9,78—9,83 *мМ/г*. Средней предельной величине сорбции паров воды отвечает предельный сорбционный объем $v_s = 0{,}176$ *см*³/*г*. Предельный сорбционный объем по опытам с бензолом $v_s =$

$=0{,}101$ $см^3/г$ существенно меньше и близок к величине предельного адсорбционного объема для этого угля $W_0 = 0{,}093$ $см^3/г$. Из данных вытекает, что уголь 1 обладает весьма мелкой микропористостью, причем часть ее не доступна для более крупных молекул бензола. Для угля 1 наблюдается типичный эффект ультрапористости при адсорбции парообразных веществ с различным размером молекул.

Таким образом, основное влияние химической природы поверхности активного угля сказывается в адсорбционной области изотермы, заключающей для угля 1 величины адсорбции от 40—50% от предельных. Эта особенность угля 1 и служила основанием для его выбора в качестве основного объекта исследования.



Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров воды при 20°: *1*—уголь 1кА; *2* — уголь 2А



Фиг. 3. Изотермы адсорбции паров воды при 20°: *1* — уголь 1кВ; *2* — уголь 2В

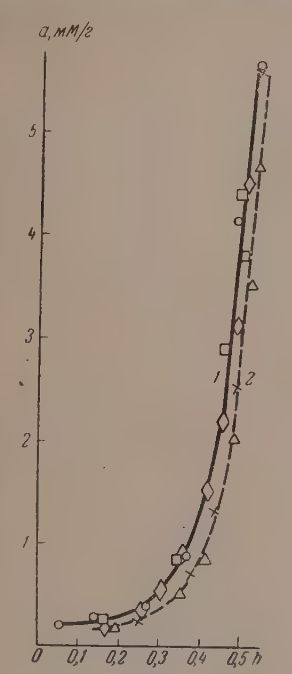
Из описанных предварительных опытных данных вытекает вывод о целесообразности концентрирования внимания на изучении именно адсорбционной области изотерм для образцов углей с различной химической природой поверхности. Систематическое исследование заключалось в предварительной обработке навесок углей по описанным выше схемам А, В, С и Д и в измерении изотерм адсорбционной области.

На фиг. 2 сравниваются начальные участки изотерм адсорбции паров воды для углей 1кА и 2А с частично разрушенными поверхностными окислами в результате предварительного эвакуирования при 1000°. В соответствии с большей удельной поверхностью угля 2 при относительных давлениях, меньших 0,5, ветвь изотермы для него расположена выше. Однако область резкого подъема кривой изотермы для этого угля, как и на фиг. 1, смещена в сторону более высоких относительных давлений. Уменьшение количества поверхностных окислов привело к значительному снижению адсорбционной способности углей по водным парам при относительных давлениях до 0,5.

Химическая адсорбция кислорода на активных углях при 20°, предварительно подвергнутых термической обработке в вакууме при 1000°, приводит к существенному возрастанию величин адсорбции и вызывает более

быстрый подъем кривых в начальной области относительных давлений. Экспериментальные изотермы адсорбции для углей 1кВ и угля 2В изображены графически на фиг. 3, причем масштаб на оси ординат увеличен в два раза. Относительное расположение кривых для углей 1 и 2 остается неизменным.

Хемосорбция кислорода при 200° активными углями вызывает еще более значительное возрастание адсорбции и более крутой подъем кри-



Фиг. 4. Изотермы адсорбции паров воды при 20°: *1* — уголь 1С (○ — опыт 6); (□—опыт 7); уголь 1кС (◇ — опыт 20); *2*—уголь 2С (△ — опыт 20; × — опыт 15)

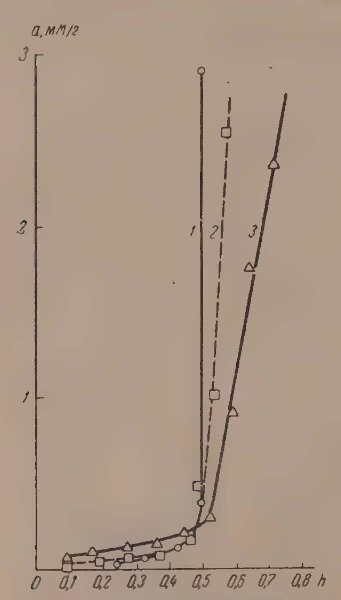
Фиг. 5. Изотермы адсорбции паров воды при 20°: *1* — уголь 1кА, опыт 17; *2* — уголь 1кА, опыт 18; *3* — уголь 1кВ, опыт 19; *4* — уголь 1кВ, опыт 19а; *5* — уголь 1кС, опыт 20

вых изотерм в начальной области. На фиг. 4 изображены изотермы адсорбции паров воды для углей 1 и 2, содержащих на своей поверхности хемосорбированный кислород. Экспериментальные точки для различных образцов углей 1С и 2С удовлетворительно укладываются на одни и те же кривые. Менее активированный уголь 1 обладает большей способностью хемосорбировать кислород по сравнению с углем 2. Эта особенность углей с меньшими обгарами уже отмечалась ранее в работе Брунса и Максимовой [2] и в нашем исследовании [7]. В результате изотермы адсорбции для окисленных углей 1 и 2 не пересекаются в отличие от кривых, изображенных на фиг. 2—3.

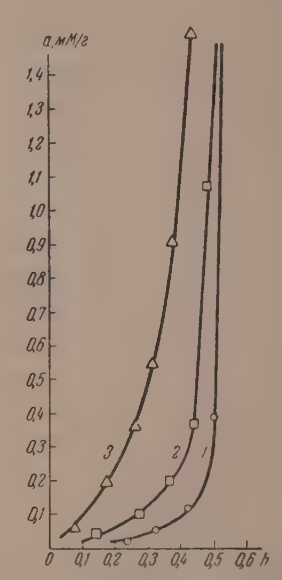
При рассмотрении опытных данных, изображенных графически на фиг. 2—4, мы обращали главным образом внимание на различия в свойствах углей 1 и 2, подвергнутых однотипным предварительным обработкам. На фиг. 5 представлены начальные участки изотерм адсорбции для образцов угля 1к с различным химическим состоянием поверхности, причем масштаб на оси ординат увеличен в два раза. Расхождение между соседними сплошными и пунктирными кривыми дает представление о воспроизводимости опытов, причем уголь 1кВ опыта 19а содер-

жит на своей поверхности приблизительно на 20% большее количество химически адсорбированного кислорода по содержанию с углем 1кВ опыта 19.

Кривые фиг. 5 указывают на значительное изменение величин адсорбции в зависимости от химического состояния поверхности угля 1к. Увеличение содержания химически связанного кислорода на поверхности угля приводит к возрастанию величин адсорбции в начальных участках изотерм и к смещению областей резкого подъема изотерм в сторону меньших относительных давлений.



Фиг. 6. Изотермы адсорбции паров воды при 20°: *1* — уголь 1кА, опыт 17; *2* — уголь 1кД опыт 21; *3* — уголь 1кД, опыт 22



Фиг. 7. Изотермы адсорбции паров воды при 20°; *1* — уголь 1кА, опыт 17; *2* — уголь 1кВ, опыт 19а; *3* — уголь 1кС, опыт 20

В результате термической обработки угля 1к в атмосфере водорода при 1000° (предварительное эвакуирование угля для определения исходного веса производилось также при 1000°) наблюдается заметный обгар угля, составлявший в опыте 21 величину 1,37%, а в опыте 22 — 1,89%. На подготовленных таким образом активных углях серии Д после часового эвакуирования водорода при 1000° и охлаждении до 20° при работающем ртутном насосе производилось измерение изотерм адсорбции паров воды без приведения углей в соприкосновение с кислородом воздуха. На фиг. 6 сравниваются полученные изотермы с изотермой адсорбции для угля 1кА, подвергнутого только термической обработке при 1000° в вакууме. Результат обработки углей в атмосфере водорода сказывается на заметном возрастании величин адсорбции в начальной области изотермы по сравнению с углем 1кА и несколько менее резком подъеме почти прямоугольных участков изотерм в интервале относительных давлений 0,5—0,7. Эти эффекты усиливаются для образца угля с бóльшим обгаром в атмосфере водорода. Таким образом, термическая обработка угля при высокой температуре в атмосфере водорода также приводит к химическому изменению поверхности активного угля.

4. Теоретические представления о механизме адсорбции паров воды [10—13] позволили вывести уравнение изотермы адсорбции для области

мономолекулярного заполнения поверхности угля [5], передающее в первом приближении наиболее характерные черты адсорбции паров воды углеродными адсорбентами; это уравнение имеет вид:

$$a = \frac{a_0 ch}{1 - ch}, \tag{1}$$

где a_0 — число первичных адсорбционных центров на поверхности угля; c — отношение кинетических констант и $h = p/p_s$ — относительное давление. Уравнение (1) применимо для относительных давлений $h < \frac{1}{c}$. Так как c и h — безразмерные величины, то число первичных адсорбционных центров a_0 выражается в тех же единицах, что и величины адсорбции a.

Величины констант a_0 и c могут быть легко определены по параметрам прямой, выражающей уравнение изотермы (1) в линейной форме:

$$\frac{h}{a} = \frac{1}{a_0 c} - \frac{1}{a_0} h. \tag{2}$$

В таблице приведены константы a_0 и c уравнения изотермы (1) для ряда образцов активных углей, в частности, изученных в предыдущей работе [6].

По данным таблицы число первичных адсорбционных центров угля 1кВ, содержащего химически адсорбированный кислород, в 2,5 раза больше по сравнению с углем 1кА, прокаленным в вакууме при 1000°. Окисление угля газообразным кислородом при 200° (образец 1кС) приводит к возрастанию числа первичных адсорбционных центров в 12,5 раза по сравнению с углем 1кА. Уголь 2В имеет в 1,8 раза больше первичных адсорбционных центров, чем уголь 2А. Окисление угля 2 при 200° (образец 2С) сопровождается увеличением числа первичных адсорбционных центров только в 2,9 раза по сравнению с углем 2А. В целом уголь 2 по сравнению с углем 1 обладает большим числом первичных адсорбционных центров после эвакуирования при 1000° и в результате химической адсорбции кислорода при 20°. Однако, как уже отмечалось, уголь 2 после окисления кислородом при 200° приобретает меньшее число первичных адсорбционных центров по сравнению с углем 1.

Таблица

Константы уравнения изотермы адсорбции

Уголь	Опыты	a_0 *мМ/г*	c
1кА	17	0,033	1,85
1кА	18	0,037	1,85
1кВ	19	0,090	1,78
1кВ	19а	0,091	1,93
1кС	20	0,437	1,83
2А	9	0,097	1,72
2В	10	0,169	1,82
2С	14	0,280	1,84
2С	15	0,274	1,90
Б-1	Дубинин и Заверина [6]	1,35	1,87
Б-2	»	1,43	1,85
Б-3	»	0,110	1,69
Б-4	»	0,205	1,50
В	Брунс [2]		1,71
С	»	0.075	1,56

Хемосорбция кислорода при 450° приводит к еще более значительному возрастанию числа первичных адсорбционных центров до 1,5—3 *мМ/г* (угли Б-1, Б-2 и В, см. таблицу); их число резко уменьшается в результате термической обработки окисленных углей в вакууме при 900—1000° (угли Б-3, Б-4 и С, см. таблицу).

О соответствии опытных данных уравнению изотермы адсорбции (1) можно судить по фиг. 7, на которой вычисленные изотермы адсорбции по константам a_0, и c, приведенным в таблице, изображены сплошными линиями. Непосредственно измеренные величины адсорбции изображены различными значками.

5. Эвакуированный при 1000° уголь 1к после приведения в контакт с кислородом при 20° и давлении ~ 50 *мм* через 12—14 *ч* адсорбировал кислорода $a^0 = 0{,}110$ *мМ/г* (опыт 19) и соответственно $a^0 = 0{,}115$ *мМ/г* (опыт 19а). Эти величины адсорбции a^0 выражают сумму количеств физически и химически адсорбированного кислорода. Высоковакуумное эва-

куирование при 20° до постоянства веса угля (2 *ч*) приводит к удалению физически адсорбированного кислорода. Остаточные величины адсорбции выражают необратимую химическую адсорбцию кислорода; они составляли $a = 0{,}064$ *мМ/г* (опыт 19) и $a = 0{,}074$ *мМ/г* (опыт 19а). Для нерассеянного образца угля мы имели $a = 0{,}099$ *мМ/г* (опыт 4). В случае угля 2 в аналогичных условиях получено $a = 0{,}121$ *мМ/г* (опыт 10) и $a = 0{,}095$ *мМ/г* (опыт 13). Следовательно, величины химической адсорбции кислорода при 20° в среднем составляют для угля 1к $a = 0{,}069$ *мМ/г* и угля 2 $a = 0{,}108$ *мМ/г*.

Хемосорбция углем кислорода при 200° сопровождается образованием заметных количеств углекислого газа, обнаруживаемого в равновесной газовой фазе [1]. Таким образом, изменение веса угля представляет собой дифференциальный эффект в результате привеса за счет хемосорбции и убыли веса вследствие обгара угля. Так, в опыте 7 с углем 1 не наблюдалось заметного изменения навески угля, опыт 20 для угля 1к сопровождался уменьшением веса угля на 0,30%; в опыте 14 в случае угля 2 наблюдался привес на 0,41%. Следовательно, по изменению веса угля в результате окисления нельзя судить о количестве хемосорбированного кислорода.

Обсуждение результатов опытов

Основное значение для обсуждения имеет вопрос о природе первичных адсорбционных центров на поверхности углеродных адсорбентов и, в частности, активных углей. Результаты настоящего исследования показывают, что адсорбционная способность активных углей по парам воды для мономолекулярной области заполнения поверхности весьма сильно зависит от количества кислорода, химически связанного с поверхностью угля. Это сказывается в сильной зависимости константы a_0 уравнения изотермы адсорбции (1), выражающей число первичных адсорбционных центров в миллимолях на грамм, от количества химически адсорбированного или хемосорбированного кислорода.

По ряду технических причин мы не имели возможности подвергать термической обработке исследуемые образцы активных углей при температурах более высоких, чем 1000°. Для таких образцов углей серии А (угли 1кА и 2А) число первичных адсорбционных центров хотя и сильно снижалось (например до $a_0 = 0{,}033$ *мМ/г* для угля 1кА), но не становилось равным нулю. Более высокие температуры при термической обработке применялись для непористых углеродных адсорбентов — саж. Повышение температуры обработки сажи в интервале 1000—2800° приводит к образцам с областями основного подъема изотерм, смещенными в сторону более высоких относительных давлений. Кривые, выражающие изотермы, становятся все более пологими, а величины адсорбции для единицы поверхности сажи уменьшаются [12, 14]. Для сажи, прокаленной в вакууме при температуре $\sim 2800°$, адсорбция паров воды вплоть до $h = 0{,}95$ остается ничтожно малой [14].

Нет никакого сомнения в том, что термическая обработка углеродных адсорбентов в интервале температур от 1000 до 2800° приводит к дальнейшему уменьшению числа первичных адсорбционных центров. Однако причины, вызывающие это уменьшение, могут иметь различный характер. В первую очередь речь может идти о дальнейшем разрушении особо прочных поверхностных окислов. Но в упомянутых исследованиях схема постановки опытов отличалась от нашей: сажа после термической обработки при высокой температуре охлаждалась до комнатной температуры и приводилась в контакт с кислородом воздуха в процессе ее взвешивания и переноса в аппаратуру для сорбционных измерений. В таком случае, как это вытекает из наших опытов, происходит химическая адсорбция кислорода на особо активных участках поверхности, содержащих атомы углерода с ненасыщенными валентностями, и вновь образуются поверхностные окислы, играющие роль первичных адсорбционных центров.

Однако термически обработанная сажа, находившаяся в соприкосновении с кислородом воздуха, не проявляет заметной способности к восстановлению числа первичных адсорбционных центров, сравнимого с первоначальными. Следовательно, такая сажа необратимо теряет способность к образованию на своей поверхности сколь-либо существенного количества первичных адсорбционных центров. Это может явиться следствием рекристаллизации углерода с образованием значительно более крупных кристаллитов. В результате число активных мест на единице поверхности сажи, обладающих ненасыщенными валентностями (например остатков боковых цепочек атомов углерода, состоящих из 1—2 атомов [1]), резко уменьшается и параллельно снижаются величины химической адсорбции. Следовательно, укрупнение кристаллитов углерода, сопровождающееся выравниванием энергетической неоднородности поверхности, повидимому и является основной причиной уменьшения числа первичных адсорбционных центров в результате термической обработки сажи при температурах, превышающих 1000° (начало заметного укрупнения кристаллитов по рентгеноструктурным данным). И действительно, при окислении сажи графон, полученной из каналовой сажи путем термической обработки при 2800°, не удается получить адсорбенты с числом первичных адсорбционных центров, в какой-то степени сравнимых с исходной сажей, прокаленной при более умеренных температурах до 1000°.

Таким образом, остается открытым вопрос о природе основной части числа первичных адсорбционных центров углеродных адсорбентов, прокаленных в вакууме при 1000°. Вряд ли все их число можно связать с химически адсорбированными атомами кислорода. С другой стороны, мало вероятно, что они могут быть обязаны содержанию в углях зольных элементов, так как уменьшение зольности углей почти на два порядка при обработке фтористоводородной и соляной кислотами с последующим промыванием не сказывается существенно на форме изотерм адсорбции паров воды [6, 15]. Наши угли из дважды перекристаллизованной сахарозы содержали менее 0,005% золы. Если предположить, что вся зола в таком угле из сахара состоит из SiO_2, то 1 *г* угля будет содержать $8 \cdot 10^{-4}$ *мМ/г* SiO_2. Все молекулы SiO_2 не могут гидратироваться с образованием ОН-групп, являющихся первичными адсорбционными центрами. Такой процесс может привести к образованию только небольшого числа ОН-групп на поверхности прокаленной двуокиси кремния. В итоге число возможных первичных центров, обязанных зольным элементам, будет на 1—2 порядка менее наблюдаемого для углей серии А. К сказанному надо добавить, что зола технических углей, активированных газообразными веществами (продукт полного озоления углей), лишь в весьма малом количестве адсорбирует водяные пары [15].

Вне зависимости от природы первичных адсорбционных центров углей, прокаленных в вакууме при 1000°, можно обсуждать вопрос о дополнительном и весьма существенном числе адсорбционных центров, образующихся в результате химической адсорбции кислорода при 20°. Согласно таблице, при переходе от углей 1кА к углю 1кВ число первичных адсорбционных центров возрастает на:

$$0{,}090 - 0{,}035 = 0{,}055 \ \text{мМ/г}$$

Это увеличение является следствием химической адсорбции кислорода, составляющей в среднем 0,069 *мМ/г*. Таким образом, в результате химической адсорбции одной молекулы кислорода приблизительно образуется один первичный адсорбционный центр. Аналогичная оценка перехода от угля 2А к углю 2В дает изменение числа первичных адсорбционных центров на

$$0{,}169 - 0{,}097 = 0{,}072 \ \text{мМ/г}$$

в результате химической адсорбции в среднем 0,108 *мМ/г* кислорода. В не-

сколько более грубом приближении мы вновь получаем то же соотношение.

Важно отметить, что измеренные нами величины химической адсорбции кислорода от 0,069 *мМ/г* для угля 1 до 0,108 *мМ/г* для угля 2 лежат в интервале величин 0,080—0,150 *мМ/г*, определенных различными методами для разных образцов активных углей [1].

Как уже отмечалось, взаимодействие кислорода с активными углями при 200° сопровождается заметным обгаром. В последнее время Лёбенштейн и Дейц детально изучили хемосорбцию кислорода при 200° различными углями и сажей на основании тщательных анализов газовой фазы и продуктов десорбции [16]. По опытам авторов, при взаимодействии активного угля из скорлупы кокосовых орехов с кислородом при 200° величина хемосорбции кислорода составляет 0,47 *мМ/г* и в среднем ~ 1,3 *мМ/г* кислорода затрачивается на окисление угля с образованием газообраных продуктов, в основном двуокиси углерода. Таким образом, неудивительно, что в ряде опытов мы наблюдали небольшое уменьшение веса угля в результате хемосорбции кислорода при 200°. Заметим, что количество хемосорбированного кислорода, по опытам Лёбенштейна и Дейца, для угля из скорлупы кокосовых орехов ($a = 0{,}47$ *мМ/г*) близко к числу первичных адсорбционных центров для угля 1кС, хемосорбировавшего кислорода при 200° ($a_0 = 0{,}437$ *мМ/г*). Повидимому, и в данных условиях один первичный адсорбционный центр образуется в результате хемосорбции примерно одной молекулы кислорода. Это число вряд ли может быть преувеличенным в два раза.

Если допустить в первом приближении, что в случае угля 1кС с числом первичных адсорбционных центров $a_0 = 0{,}437$ *мМ/г* каждый центр образуется за счет хемосорбции одной молекулы кислорода, то величина хемосорбции кислорода $a = 0{,}437$ *мМ/г* будет соответствовать содержанию кислорода в угле ~ 1,4%. Это количество лежит в пределах возможного содержания кислорода в активном угле после взаимодействия при 200° с воздухом в динамических условиях на протяжении более длительного времени [7]. В дальнейшем было бы весьма важным иметь непосредственные данные о содержании кислорода в подобных образцах угля на основании результатов химического анализа.

Следует заметить, что окисление активного угля кислородом при еще более высокой температуре, например при 450°, приводят к дальнейшему возрастанию числа первичных адсорбционных центров в результате хемосорбции кислорода (см. таблицу, угли Б-1, Б-2 и В).

Вопрос о химической природе изменения поверхности активных углей в результате термической обработки в атмосфере водорода при 1000° еще мало изучен. Заметный обгар угля не является удивительным, так как в литературе неоднократно отмечалось взаимодействие активных углей при высоких температурах с водородом с образованием метана [17]. Однако на основании изотерм фиг. 6 можно сделать вывод о том, что прокаливание угля в атмосфере водорода приводит к возрастанию числа первичных адсорбционных центров. Возможно, что они являются результатом образования поверхностных соединений водорода с углем. Дальнейшие исследования в этом направлении будут представлять несомненный интерес.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика исследования и экспериментально изучено влияние на изотермы адсорбции водяных паров химического состояния поверхности активного угля, обязанного химической адсорбции или хемосорбции кислорода.

2. Показано, что образование поверхностных окислов оказывает весьма существенное влияние, главным образом на адсорбционную область изотермы.

3. На основе экспериментальных данных обсужден вопрос о природе первичных адсорбционных центров на поверхности активных углей. Показано, что химическая адсорбция одной молекулы кислорода приводит к образованию приблизительно одного первичного адсорбционного центра.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Усп. хим. **24**, 3 (1955).
2. Б. Брунс и М. Максимова, ЖФХ **4**, 554 (1933).
3. Е. Д. Заверина и М. М. Дубинин, ЖФХ **13**, 151 (1939).
4. М. М. Дубинин, и Е. Д. Заверина, ЖФХ **21**, 1373 (1947).
5. М. М. Дубинин и В. В. Серпинский, ДАН **99**, 1033 (1954).
6. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 594.
7. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ **12**, 380 (1938).
8. M. Dubinin, E. Sawerina, Acta Phys. chim. URSS, **4**, 647 (1936).
9. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ **23**, 1129 (1949).
10. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит и А. В. Киселев, ДАН **86**, 95 (1952).
11. Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 957.
12. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН **92**, 105 (1953).
13. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 217.
14. C. Pierce, R. N. Smith и др., J. Am. Chem. Soc. **73**, 4551 (1951).
15. М. М. Дубинин и Е. Д Заверина, ЖФХ **23**, 57 (1949).
16. W. V. Loebenstein, V. R. Deitz, J. Phys. Chem. **59**, 481 (1955).
17. E. Berl, R. Bemman, Z. Phys. Chem. **162**, 71 (1932).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

В. В. ГЕРАСИМОВ и И. Л. РОЗЕНФЕЛЬД

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОТЕКТОРОВ ИЗ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЦИНКОМ

Акимовым [1] и Томашовым [2] было показано, что протекторы из сплавов Al — Zn имеют значительные преимущества по сравнению с протекторами из чистого цинка и алюминия; однако ими были исследованы цинковые сплавы с добавкой алюминия не выше 10% и алюминиевые сплавы с добавкой цинка также не выше 10%.

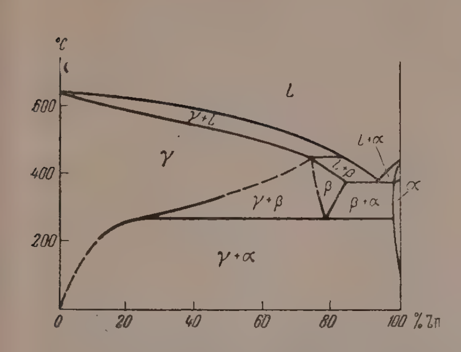
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследуются Al — Zn-сплавы, находящиеся в средней части системы (фиг. 1). Состав сплавов приведен в таблице. Для изготовления сплава использовались: алюминий марки 00 и цинк марки 0. Содержание железа, кремния, меди во всех сплавах не превышало пределов, допускаемых для исходных материалов. Испытания проводились в 1,5%-ном хлористом натрии. Отношение площади стального образца к площади протектора 13 : 1. Величина защитного тока, отнесенная к единице площади протектора, через десять суток после начала испытаний в зависимости от состава протектора представлена на фиг. 2. Из фиг. 2 следует, что наибольший защитный ток дают сплавы 2, 3, 4, содержащие от 30 до 70% цинка.

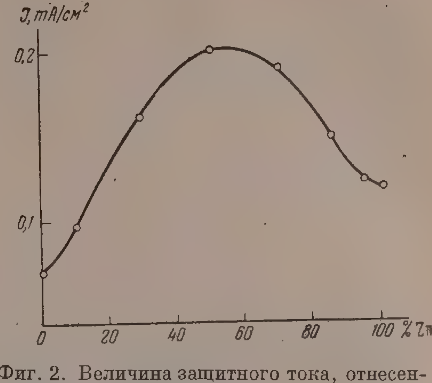
Химический состав исследованных сплавов

Сплавы	Содержание в %	
	Al	Zn
1	91,30	8,51
2	70,52	29,31
3	47,13	52,76
4	29,26	70,42
5	14,58	85,20
6	4,37	95,52

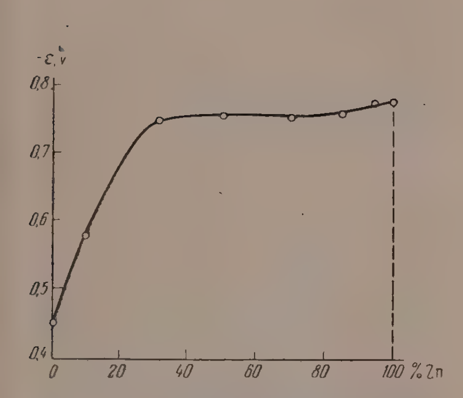
Исследование стационарных электродных потенциалов сплавов показало (фиг. 3), что при увеличении содержания цинка от 0 до 30% потенциал сплава резко смещается в отрицательную сторону. Дальнейшее увеличение содержания цинка до 70% практически не изменяет величины стационарного потенциала сплава. При переходе к чистому цинку имеем небольшое разблагораживание потенциала сплава. При работе в паре с защищаемой сталью потенциал протектора смещается в положительную сторону (протектор поляризуется анодно). Из фиг. 4 следует, что в наименьшей степени поляризуются сплавы с 50 и 70% цинка. Эти сплавы, имея достаточно отрицательный потенциал (фиг. 3) и малую поляризуемость, дают наибольший защитный ток. При работе протектора важно, чтобы защитный ток как можно меньше падал во времени. Из фиг. 5 видно, что через 10 суток защитный ток протекторов с 30—70% цинка уменьшается до 60% первоначального защитного тока, в случае чистого цинка — до 40% и особенно сильно уменьшается ток, отдаваемый алюминиевым протектором,— до 20%. Следовательно, и с этой точки зрения сплавы средней части системы Al — Zn более пригодны, чем чистый алюминий и цинк. Другой важной характеристикой материала протектора является количество ампер-часов, которое получается при растворении 1 *г* протектора. Из фиг. 6 следует, что с увеличением содержания алюминия в цинке эта величина растет.



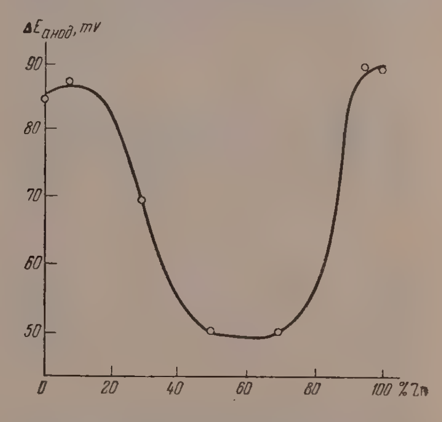
Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Al — Zn



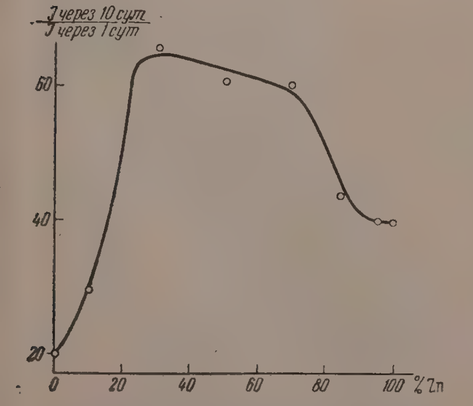
Фиг. 2. Величина защитного тока, отнесенная к 1 *см*² поверхности протектора при отношении площади защищаемой конструкции к площади протектора, как 13 : 1



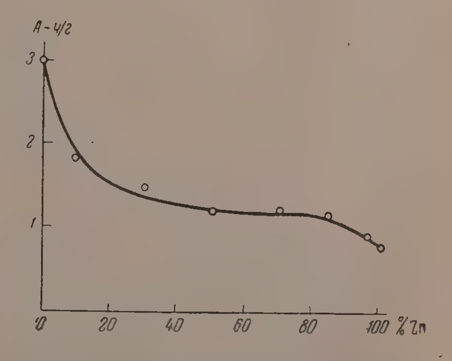
Фиг. 3. Стационарные электродные потенциалы сплавов системы Al — Zn (по нормальному водородному электроду)



Фиг. 4. Анодная поляризуемость сплавов системы Al—Zn при плотности тока 2,5 mA/*см*²



Фиг. 5. Величина отношения тока, отдаваемого протектором через 10 суток к первоначальному току, в процентах



Фиг. 6. Количество ампер-часов, получаемых при растворении 1 *г* протектора

Исходя из изложенного, следует признать, что сплавы средней части системы Al — Zn могут быть использованы для изготовления протекторов. Эти сплавы имеют потенциал, близкий к потенциалу цинка, но в отличие от последнего меньше поляризуются анодно, дают больший защитный ток, более устойчивый во времени, и при их эксплуатации расходуется меньше материала протектора для получения одинакового количества электричества.

В выполнении экспериментальной части работы принимала участие лаборант Н. М. Понсова.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы стационарные электродные потенциалы, величина защитного тока, анодная поляризуемость, стабильность работы 6 сплавов системы Al — Zn и чистого алюминия и цинка.

2. Показано, что протекторы из сплавов, содержащих 30—70% цинка, более эффективны, чем протекторы, изготовленные из чистого алюминия и цинка или сплавов с содержанием цинка 0—30% и 70—100%.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
21. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Коррозия легких алюминиевых сплавов в контакте с другими металлами, Труды ЦАГИ № 70, 1931.
2. Н. Д. Томашов, Защита металлических конструкций от коррозии претекторами, Гос. изд. оборонной промышленности, М., 1940.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

Н. К. КОЧЕТКОВ, А. Я. ХОРЛИН, Б. П. ГОТТИХ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

СИНТЕЗ АЛКЕНИЛ-β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ

Широкие возможности, которые раскрывает для органического синтеза использование β-хлорвинилкетонов [1], побуждают исследовать возможность получения новых типов соединений этого класса. В настоящее время хорошо разработаны методы синтеза алкил-β-хлорвинилкетонов [2] и арил-β-хлорвинилкетонов [3]. Это сообщение посвящено синтезу алкенил-β-хлорвинилкетонов типа $R_2C = CHCOCH = CHCl$. Сочетание в одной молекуле весьма активных β-хлорвинильной и алкенильной группировок, сопряженных с карбонильной группой, дает основание для попыток использования полученных соединений в разнообразных синтетических направлениях.

Для получения алкенил-β-хлорвинилкетонов мы испытали два возможных пути синтеза. Первый путь, аналогичный синтезу алкил- и арил-β-хлорвинилкетонов, состоял в прямой конденсации хлорангидридов α,β-непредельных кислот с ацетиленом в присутствии хлористого алюминия:

$$R_2C = CHCOCl + CH \equiv CH \xrightarrow{AlCl_3} RC = CHCOCH = CHCl.$$

Вторая схема, включающая две стадии, сводится к конденсации ацетилена с хлорангидридами α- или β-галоидзамещенных кислот [ср. 4] с последующим дегидрогалоидированием образующегося α-(или β) хлоралкил-β-хлорвинилкетона, например:

$$RCH_2CHXCOCl + CH \equiv CH \xrightarrow{AlCl_3} RCH_2CHXCOCH = CHCl \xrightarrow{-HX}$$
$$\rightarrow RCH = CHCOCH = CHCl.$$

Первый вариант синтеза использован нами для получения пропенил-β-хлорвинилкетона и изобутенил-β-хлорвинилкетона, который осуществлен конденсацией хлорангидридов кротоновой и, соответственно, β,β-диметилакриловой кислоты с ацетиленом. Реакция проводилась в растворе четыреххлористого углерода или дихлорэтана в условиях, близких к синтезу алкил-β-хлорвинилкетонов; она сопровождается значительным осмолением реакционной смеси в силу относительной нестойкости образующегося вещества, однако после обычной обработки реакционной смеси льдом и перегонки пропенил-β-хлорвинилкетон и изобутенил-β-хлорвинилкетон получаются с выходами 35—50%.

Для проверки второй возможности была исследована конденсация ацетилена с хлорангидридами -бром и α-хлорзамещенных алифатических кислот. Более целесообразным казалось применение производных бромзамещенных кислот в силу большей их доступности, однако неоднократные попытки их использования в синтезе не привели к успеху: в результате конденсации их с ацетиленом в присутствии хлористого алюминия с последующим дегидробромированием продукта реакции образовывались сложные смеси нескольких веществ, и этот путь был оставлен. Неудачу, вероятно, следует объяснить обменом галоида хлорвинильной группировки, в результате чего образовывалась смесь β-бромвинилкетона и β-хлорви-

нилкетона, трудно поддающаяся разделению. Это предположение кажется обоснованным потому, что обмен атома хлора в алкил-β-хлорвинилкетонах хорошо известен [5].

Применение хлорангидридов α-хлорзамещенных кислот дало положительный результат. Из нескольких методов синтеза исходных хлорангидридов после проверки наиболее удобным оказался метод Караша [6], состоящий в хлорировании хлорангидридов кислот хлористым сульфурилом в присутствии каталитических количеств иода. После внесения в него некоторых методических изменений мы смогли получать хлорангидриды α-хлорзамещенных кислот с выходами 40—60%.

Исследование конденсации хлорангидридов α-хлормасляной, α-хлоризовалериановой и β-хлорпропионовой кислот с ацетиленом в четыреххлористом углероде или дихлорэтане при 10—15° показало, что после обычной обработки реакционной смеси образуется смесь двух продуктов реакции — соответствующего α- или β-хлоралкил-β-хлорвинилкетона и алкенил-β-хлорвинилкетона, и, следовательно, последний образуется без дополнительного дегидрохлорирования. Отщепление хлористого водорода от первоначально образующегося хлоралкил-β-хлорвинилкетона происходит, очевидно, уже в самой реакционной смеси, так как хорошо известно, что хлористый алюминий в определенных условиях является катализатором процесса дегидрохлорирования [7]. Кроме того, частичное отщепление галоидоводорода мы постоянно наблюдали и при перегонке. При этом следует отметить, что легкость отщепления галоидоводорода отчасти определяется строением соответствующего хлоралкил-β-хлорвинилкетона. Интересно, что в одном случае, а именно при конденсации хлорангидрида β-хлорпропионовой кислоты с ацетиленом, нам удалось перегонкой выделить оба продукта реакции в индивидуальном виде — β-хлорэтил-β-хлорвинилкетон и винил-3-хлорвинилкетон. Эти данные не согласуются с более ранним указанием Якубовича и Меркуловой [8], которыми в этих условиях получен только β-хлорэтил-β-хлорвинилкетон. Однако это разделение сопровождается значительными потерями и для получения винил-β-хлорвинилкетона препаративной ценности не представляет. В других случаях из продуктов реакции хлорангидридов α-хлорзамещенных кислот выделить в чистом виде оба или один из компонентов смеси вообще не удается, так как перегонка всегда сопровождается отщеплением хлористого водорода и во всех случаях перегоняется смесь обоих веществ. Для нашей цели в таком разделении не было необходимости, и мы подвергали дегидрохлорированию получающуюся при перегонке смесь.

Избирательное отщепление хлористого водорода без затрагивания хлорвинильной группы, несмотря на кажущуюся трудность подобной операции, удалось осуществить действием диэтиланилина, так как алкил-β-хлорвинилкетоны даже при перегонке с реагентами подобного типа не отщепляют хлористый водород [5]. Полученная при взаимодействии хлорангидрида хлорзамещенной кислоты с ацетиленом смесь двух продуктов реакции обрабатывалась диэтиланилином при нагревании в течение часа на водяной бане. После отделения хлоргидрата диэтиланилина получающийся алкенил-β-хлорвинилкетон выделялся перегонкой. Нужно при этом заметить, что однократная обработка диэтиланилином не всегда оказывается достаточной и для удаления остающихся небольших количеств хлоралкил-β-хлорвинилкетона необходима повторная обработка. Следует также иметь в виду, что применение в этой реакции диметиланилина не дает положительных результатов. Используя этот двухстадийный путь синтеза, нами были получены винил-β-хлорвинилкетон, пропенил-β-хлорвинилкетон и изобутенил-β-хлорвинилкетон с выходами 30—50%.

Касаясь сравнительной оценки обоих описанных методов синтеза алкенил-β-хлорвинилкетонов, следует отметить, что недостатком прямого синтеза из хлорангидридов α,β-непредельных кислот является относительно малая доступность последних, однако в этом случае можно сразу

получить чистые алкенил-β-хлорвинилкетоны. Второй двухстадийный путь использует более доступные исходные вещества, но сопряжен с более длительной работой и необходимостью тщательно очищать продукты реакции.

Полученные алкенил-β-хлорвинилкетоны представляют собой маслообразные жидкости, пропенил-β-хлорвинилкетон — легкоплавкое твердое вещество. Все полученные соединения отличаются значительной неустойчивостью и быстро темнеют, однако в эфирном растворе с добавкой гидрохинона на холоду и в отсутствие света могут храниться несколько дней. Винил-β-хлорвинилкетон отличается выраженной склонностью к полимеризации, которая наступает уже через несколько часов, а в эфирном растворе — через 1—2 дня. Все алкенил-β-хлорвинилкетоны отличаются резким запахом и сильно действуют на слизистые оболочки и кожу.

Яркой отличительной чертой химического поведения β-хлорвинилкетонов является высокая подвижность атома хлора [1]. Интересно, что, поскольку можно судить по характерной реакции — взаимодействию с β-нафталом в присутствии хлорного железа в соляной кислоте [9], подвижность хлора в новой системе с дополнительным сопряжением карбонильной группы с двойной связью алкенильной группы не уменьшилась. Оказалось, что алкенил-β-хлорвинилкетоны реагируют подобно своим насыщенным изологам, образуя с высоким выходом феррихлориды 2-алкенилнафто(1,2 : 5,6)пирилия, чем доказывается и строение полученных нами соединений:

$$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{–OH} + R_2C{=}CHCOCH{=}CHCl \xrightarrow[HCl]{FeCl_3} [\text{нафтопирилий}]\text{–}CH{=}CR_2 \;\; O^+ \;\; FeCl_4^-$$

Таким образом были получены пирилиевые соли с пропенильным и изобутенильным радикалами, оказавшиеся темнозелеными, кристаллическими веществами. Винил-β-хлорвинилкетон также реагирует с β-нафтолом, однако образующаяся при этом пирилиевая соль очень быстро изменяется и выделить ее не удается. Скорость этой реакции, проведенной в обычных стандартных условиях, и высокие выходы получающихся пирилиевых солей не дают оснований говорить о сильном изменении подвижности атома хлора в алкенил-β-хлорвинилкетонах по сравнению с алкил-β-хлорвинилкетонами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид α-хлормасляной кислоты. Получен при нагревании 88 *г* хлорангидрида масляной кислоты, 119 *г* хлористого сульфурила и 1 *г* иода при 90—110°. После 45—50 *ч* кипячения смесь подвергали перегонке, собирали фракцию с т. кип. 115—150°. Полученное вещество встряхивали со ртутью для освобождения от примеси иода и перегоняли на ректификационной колонке мощностью 10—15 теоретических тарелок, отбирая фракцию с т. кип. 129—132° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4475; d_{17}^{4} 1,2360; выход 70,0 *г* (60,3% от теорет.).

Хлорангидрид α-хлоризовалериановой кислоты. Получен аналогично из 147 *г* хлорангидрида изовалериановой кислоты, 167 *г* хлористого сульфурила и 1 *г* иода. После аналогичной обработки получено 110 *г* (58% от теорет.) вещества с т. кип. 145,5—146,5° (749 *мм*).

Винил-β-хлорвинилкетон. В трехгорлую колбу на 500 *мл*, снабженную мешалкой с обратным холодильником и трубкой для ввода ацетилена, помещали раствор 81 *г* хлорангидрида β-хлорпропионовой кислоты [8] в 150 *мл* четыреххлористого углерода. В смесь пропускали не слишком энергичный ток ацетилена и в течение 2 *ч* вносили 85 *г* хлористого алю-

миния, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 10—15°. После 6-часового пропускания ацетилена смесь разлагали, выливая на лед. Слой органического растворителя отделяли, водный слой извлекали хлороформом, соединенные вытяжки сушили над хлористым кальцием. После отгонки растворителя в вакууме (температура бани не выше 50°) и перегонки остатка в вакууме собирали 63 *г* вещества с т. кип. 50—92° (15 *мм*), представляющего собой смесь винил-β-хлорвинилкетона и β-хлорэтил-β-хлорвинилкетона. Полученную смесь обрабатывали 65 *г* свежеперегнанного диэтиланилина сначала при комнатной температуре, а затем 1 *ч* при нагревании на водяной бане. По охлаждении разбавляли 150 *мл* эфира, хлоргидрат диэтиланилина отфильтровывали, эфирный раствор промывали несколько раз 5%-ной серной кислотой и водой и сушили над сульфатом натрия. Эфир отгоняли. Перегонка остатка дала 21 *г* (31,5% от теорет.) винил-β-хлорвинилкетона *. После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 48—49,5° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4938; d_4^{20} 1,1274; найдено *MR* 30,07; вычислено *MR* 29,23

Найдено %: C 51,29; 51,24; H 4,52; 4,41
C_5H_5OCl. Вычислено %: C 51 54; H 4,32

Винил-β-хлорвинилкетон — слегка желтоватая жидкость с резким запахом, сильно действует на слизистые оболочки и кожу. При хранении быстро превращается в темную вязкую массу; сохраняется некоторое время в эфирном растворе с добавкой гидрохинона.

Пропенил-β-хлорвинилкетон. 1. Получен аналогично из 81 *г* хлорангидрида α-хлормасляной кислоты и 85 *г* хлористого алюминия в 200 *мл* четыреххлористого углерода при 7—8-часовом пропускании ацетилена при температуре не свыше 15—20°. Полученную после обычной обработки фракцию (57 *г*) с т. кип. 81—86° (15 *мм*), представляющую собой смесь пропенил-β-хлорвинилкетона с α-хлорпропил-β-хлорвинилкетоном, подвергали обработке диэтиланилином (51 *г*) описанным выше методом. Перегонка в вакууме дала 35 *г* (47,3% от теорет.) пропенил-β-хлорвинилкетона с т. кип. 70—72° (10 *мм*), полностью закристаллизовавшегося в приемнике в бесцветную кристаллическую массу с т. пл. 38—39°.

2. Реакцию проводили в приборе, аналогичном вышеописанному. К раствору 10.5 *г* хлорангидрида кротоновой кислоты в 50 *мл* дихлорэтана при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли в течение 15 *мин* мелкими порциями 13,3 *г* хлористого алюминия и пропускали ток сухого ацетилена. Пропускание ацетилена продолжается 3,5 *ч*, температура реакционной смеси поддерживается не выше 20—25°. По окончании реакции смесь выливали на лед, слой дихлорэтана отделяли, водный слой дважды извлекали хлороформом и соединенные вытяжки и основную порцию вещества сушили над хлористым кальцием. Растворитель отгоняли в вакууме, остаток перегоняли, собирая фракцию с т. кип. 64—65° (7 *мм*), которая полностью закристаллизовывается в приемнике в кристаллическую массу с т. пл. 37—39°. Выход 6,5 *г* (50,5% от теорет.).

Пропенил-β-хлорвинилкетон — бесцветные кристаллы с характерным резким запахом; сильно действует на слизистые оболочки и кожу

Найдено %: C 54,94; H 5,57
C_6H_7OCl. Вычислено %: C 55,11; H 5,46

Пропенил-β-хлорвинилкетон растворяется в органических растворителях, не растворяется в воде; при хранении быстро темнеет, сохраняется длительное время в эфирном растворе и темноте с добавкой гидрохинона.

---

* При наличии высококипящей фракции ее следует подвергнуть дополнительной обработке диэтиланилином с целью перевода ее в винил-β-хлорвинилкетон.

Изобутенил-β-хлорвинилкетон. 1. Получен аналогично предыдущему опыту (метод 1) из 60 *г* хлорангидрида α-хлоризовалериановой кислоты и 60 *г* хлористого алюминия в 150 *мл* дихлорэтана при 7-часовом пропускании ацетилена при температуре 15—20°. Полученную после обычной обработки фракцию (30 *г*) с т. кип. 78—92° (10 *мм*), представляющую собой смесь изобутенил-β-хлорвинилкетона и α-хлоризобутил-β-хлорвинилкетона, обрабатывали 32,5 *г* свежеперегнанного диэтиланилина описанным выше методом. Перегонка в вакууме дает 18,2 *г* (32,7% от теорет.) изобутенил-β-хлорвинилкетона с т. кип. 76—79° (11 *мм*).

2. Получен аналогично предыдущему опыту (метод 2) из 25 *г* хлорангидрида β,β-диметилакриловой кислоты [10] в 75 *мл* дихлорэтана и 32 *г* хлористого алюминия при пропускании ацетилена в течение 9 *ч* при температуре реакционной смеси не выше 8—12°. После обычной обработки и перегонки получено 10,3 *г* (34% от теорет.) изобутенил-β-хлорвинилкетона с т. кип. 71—73° (10 *мм*).

После повторной перегонки изобутенил-β-хлорвинилкетон имеет следующие константы: т. кип. 71—73° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5038; d_4^{20} 1,0644; найдено *MR* 40,21; вычислено *MR* 38,47.

Найдено %: C 58,18; H 6,44
C_7H_9OCl. Вычислено %: C 58,16; H 6,28

Изобутенил-β-хлорвинилкетон — слегка желтоватая жидкость, сильно действует на слизистые оболочки и кожу. При хранении постепенно темнеет, длительное время сохраняется в темноте, в эфирном растворе с добавкой гидрохинона.

Одновременное получение β-хлорэтил-β-хлорвинилкетона и винил-β-хлорвинилкетона. В прибор, аналогичный описанным выше, помещали 57,3 *г* хлорангидрида β-хлорпропионовой кислоты в 120 *мл* четыреххлористого углерода и в течение 2 *ч* добавляли в токе ацетилена 60 *г* хлористого алюминия. Пропускание ацетилена продолжали всего 7 *ч*, перемешивая реакционную смесь и поддерживая ее температуру не выше 20°. После обычной обработки и высушивании вытяжек растворитель отгоняли в вакууме (температура бани не выше 60°), остаток перегоняли в вакууме, собирая фракцию (40,2 *г*) с т. кип. 48—103° (15 *мм*). Повторной двукратной перегонкой получено 10,1 *г* винил-β-хлорвинилкетона (17,7% от теорет.) с т. кип. 48—49° (15 *мм*); n_D^{20} 1,5027 и 20,8 *г* β-хлорэтил-β-хлорвинилкетона (38,5% от теорет.) со следующими константами: т. кип. 100—102° (15 *мм*); d_4^{20} 1,2754; n_D^{20} 1,5045; найдено *MR* 35,47, вычислено *MR* 34,57. Литературные данные для β-хлорэтил-β-хлорвинилкетона [8]: т. кип. 100—101° (15—16 *мм*).

β-Хлорэтил-β-хлорвинилкетон — бесцветное масло с довольно резким запахом; длительное время сохраняется в эфирном растворе.

Феррихлорид 2-пропенилнафто-1,2:5,6-пирилия. К раствору 1,3 *г* пропенил-β-хлорвинилкетона в 20 *мл* ледяной уксусной кислоты добавляли 2 *г* β-нафтола и 12 *мл* раствора безводного хлорного железа в концентрированной соляной кислоте (приготовлен растворением 10 *г* хлорного железа в 15 *мл* концентрированной соляной кислоты). Выпавший через несколько часов осадок промывали небольшим количеством ледяной уксусной кислоты и затем абсолютным эфиром. Выход 2,8 *г* (67% от теорет.). После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получены темнозеленые мелкие кристаллы с т. пл. 135—137° (с разложением); быстро разлагаются при хранении, вследствие чего их не удалось выделить в аналитически чистом виде.

Феррихлорид 2-изобутенилнафто-1,2:5,6-пирилия. Получен аналогично из 0,7 *г* изобутенил-β-хлорвинилкетона в 10 *мл* ледяной уксусной кислоты 1 *г* β-нафтола и 6 *мл* раствора хлорного железа в концентрированной соляной кислоте. Выход 1,5 *г* (71,5% от теорет.). После перекристаллиза-

ции из ледяной уксусной кислоты — темнозеленые мелкие кристаллы с т. пл. 186—188°

Найдено %: C 47,16; 47,35; H 3,30; 3,36 Fe 12,80; 12,69
$C_{17}H_{15}OCl_4Fe$. Вычислено %: C 47,16; H 3,48; Fe 12,89

ВЫВОДЫ

1. Разработаны два метода синтеза неизвестных ранее алкенил-β-хлорвинилкетонов. Первый метод состоит в конденсации хлорангидридов α, β-непредельных кислот с ацетиленом в присутствии хлористого алюминия. Второй метод состоит в конденсации хлорангидридов α- или β-хлорзамещенных кислот с ацетиленом в присутствии хлористого алюминия с последующей обработкой продукта реакции диэтиланилином.

2. Показано, что алкенил-β-хлорвинилкетоны реагируют с β-нафтолом в присутствии хлорного железа с образованием феррихлоридов 2-алкенилнафтопирилия. Это указывает на высокую подвижность хлора в молекуле алкенил-β-хлорвинилкетонов и доказывает их строение.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, Усп. хим. 24, 32 (1955).
2. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская. Изв. АН СССР, ОХН 1950, 350.
3. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин и М. Я. Карпейский, ЖОХ 26, 595 (1956).
4. Н. К. Кочетков, А. Н. Несмеянов и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 87.
5. Н. К. Кочетков, ДАН 82, 593 (1952).
6. M. Kharash, H. Herbert, C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 62, 925 (1940).
7. H. Wieland, L. Bettag, Ber. 55, 2246 (1922).
8. А. Я. Якубович и Е. Н. Меркулова, ЖОХ 16, 55 (1946).
9. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская Изв. АН СССР, ОХН 1953, 482.
10. L. Smith, V. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. 71, 2671 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

В. С. ЧУГУНОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИФЕНИЛСИЛОКСИСИЛАНОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ГИДРОЛИЗА

Из литературных источников [1, 2] известно весьма небольшое количество кремнеорганических полисилоксанов, содержащих в своем составе разветвленную цепь типа $Si(OSiR_3)_4$ или $R_nSi(OSiR_3)_{4-n}$, несмотря на их легкое образование, протекающее путем конденсации хлористого кремния с соответствующими триалкил- или диалкиларилсиланолятами натрия.

Нам казалось интересным получение подобных соединений, содержащих в своем составе лишь арильные радикалы. С этой целью в качестве исходного вещества был взят трифенилсиланолят натрия, который в среде охлажденного до 0° бензола конденсировали с хлористым или фтористым кремнием по реакции:

$$Ph_3SiONa + SiX_4 = Ph_3SiOSiX_3 + NaX.$$

Было установлено, что при взаимодействии трифенилсиланолята натрия с избытком хлористого кремния гладко образуется с выходом до 72% трифенилтрихлордисилоксан, плавящийся при 47—48°. При гидролизе хлора 0,1 *N* раствором щелочи и удалении растворителя в вакууме с последующим нагреванием до 150—160° продукт конденсации превращается в прозрачный стеклообразный полимер, общей формулы $[(C_6H_5)_3SiOSiO_{1,5}]_n$, размягчающийся при 65—70°. Если же на трифенилтрихлордисилоксан подействовать эквимолекулярным количеством трифенилсиланолята натрия, то по уравнению

$$(C_6H_5)_3SiOSiCl_3 + (C_6H_5)_3SiONa = [(C_6H_5)_3SiO]_2SiCl_2 + NaCl$$

образуется с выходом до 53% бис-(трифенилсилокси)дихлорсилан, плавящийся при 134—135°. При гидролизе хлора 1 *N* раствором щелочи получается бис-(трифенилсилокси)силандиол с т. пл. 168—169°.

Далее было установлено, что при кипячении в бензоле хлористого кремния с избытком трифенилсиланолята натрия образуется с выходом 29,5% трис-(трифенилсилокси)хлорсилан, плавящийся при 219—220°; его продукт гидролиза — трис-(трифенилсилокси)силанол, плавится при 241—242°. Интересно отметить, что трифенилсиланолят натрия уже на холоду взаимодействует с фтористым кремнием с образованием трис-(трифенилсилокси)фторсилана, плавящегося при 230—231°; он также гидролизуется с образованием трис-(трифенилсилокси)силанола.

Предпринятые нами попытки присоединить к атому кремния четвертую трифенилсилоксигруппу посредством кипячения в бензоле трис-(трифенилсилокси)фторсилана с избытком трифенилсиланолята натрия не привели к положительному результату.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трифенилтрихлордисилоксан

а) В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и защищенную от проникновения влаги, помещали 27,6 *г* трифенилсиланола,

растворенного в 250 *мл* сухого бензола, и 4 *г* металлического натрия. По образовании трифенилсиланолята натрия после 3-часового кипячения смеси к охлажденному ледяной водой раствору приливали 20 *г* хлористого кремния, разбавленного 100 мл бензола. После повторного 2-часового кипячения образовавшийся осадок хлористого натрия был отфильтрован. При разгонке фильтрата при 256—260° (30 *мм*) было получено 28,4 *г* (с выходом 72%) трифенилтрихлорсилана, плавящегося при 47—48°. Продукт хорошо растворим в эфире, бензоле и других органических растворителях; он легко гидролизуется влагой воздуха

Найдено %: Si 12,9; 13,2; Cl 26,7; 26,5
$(C_6H_5)_3SiOSiCl_3$. Вычислено %: Si 13,6; Cl 25,9
Найдено: *M* 410; 415
Вычислено *M* 409,8

б) При обработке 20 *г* трифенилтрихлордисилоксана 0,1 *N* раствором щелочи происходит образование вязкого каучукоподобного полимера легко растворяющегося в эфире, ацетоне, бензоле. По удалении растворителя посредством нагревания до 150—160° (30—35 *мм*) было получено 14,5 *г* прозрачного, слегка окрашенного в светложелтый цвет, стеклообразного полимера, размягчающегося при 65—70°

Найдено %: C 65,71, 65,57; Si 16,41; 16,35; H 4,73; 4,87
$(C_6H_5)_3SiOSiO_{1,5}]_n$. Вычислено %: C 66,0 Si 17,1; H 4,6

в) К 1,2 *г* трифенилтрихлордисилоксана, растворенного в 50 *мл* бензола, было прилито при охлаждении до 0° 100 *мл* литийфенила, приготовленного из 15,7 *г* бромбензола в 85 *мл* эфира, и 1,4 *г* лития. После 2-часового кипячения комплекс был разложен слабой соляной кислотой. Перекристаллизацией из бензола было получено 0,96 *г* гексафенилдисилоксана с т. пл. 220°, отвечающей литературным данным [3].

Бис-(трифенилсилокси)дихлорсилан

Из 5,5 *г* трифенилсиланола, растворенного в 100 *мл* бензола, и 1,2 *г* натрия готовился трифенилсиланолят натрия. Затем к охлажденному раствору было прилито 7,8 *г* трифенилтрихлордисилоксана, разбавленного в 50 *мл* бензола. После 2-часового кипячения образовавшийся осадок хлористого натрия был отфильтрован. Фильтрат посредством пропускания струи сухого воздуха при слабом подогревании был сконцентрирован до 30 *мл*. Выделившиеся кристаллы бис-(трифенилсилокси)дихлорсилана перекристаллизовывались из петролейного эфира. Было собрано в виде мелкокристаллического вещества 7,2 *г* (с выходом 53%) бис-(трифенилсилокси)дихлорсилана, плавящегося при 134—135°

Найдено %: Si 12,4; 12,2; Cl 10,9; 10,6
$[(C_6H_5)_3SiO_2]SiCl_2$ Вычислено %: Si 12,9 Cl 11,0
Найдено *M* 636
Вычислено *M* 649,8

Бис-(трифенилсилокси)силандиол

К 3 *г* бис-(трифенилсилокси)дихлорсилана, растворенного в 30 *мл* этилового спирта, постепенно приливали избыток (по фенолфталеину) 1 *N* раствора щелочи. Выделившийся осадок отфильтровывали и дважды перекристаллизовывали из бензола. Было получено в виде бесцветных кристаллов 2,4 *г* (выход 90,2%) бис-(трифенилсилокси)силандиола, плавящегося при 168—169°.

Найдено %: C 70,46; 70,31; Si 13,88 13,53; H 5,30; 5,19
$(C_6H_5)_3SiO]_2Si)OH)_2$. Вычислено %: C 70,54; Si 13,74; H 5,27

Трис-(трифенилсилокси)хлорсилан

Из 27,6 *г* трифенилсиланола, растворенного в 200 *мл* бензола и 2 *г* натрия, по-предыдущему готовился трифенилсиланолят натрия. Затем к раствору было прилито 3,5 *г* хлористого кремния и смесь кипятили в течение 4 *ч*. По отделении хлористого натрия из бензольного раствора был выделен трис-(трифенилсилокси)хлорсилан в виде мелкокристаллического порошка. После двух кристаллизаций из бензола было получено 8,6 *г* (выход 29,5%) продукта, плавящегося при 219—220°. Трис-(трифенилсилокси)хлорсилан трудно растворим в эфире, но достаточно хорошо растворим при нагревании в бензоле и толуоле.

Найдено %: Si 12,6; 12,1; Cl 4,02; 4,08
$[(C_6H_5)_3SiO]_3SiCl$. Вычислено %: Si 12,6; Cl 3,98
Найдено: *M* 856; 870 (по камфоре)
Вычислено: *M* 889,6

Трис-(трифенилсилокси)силанол

К 3,2 *г* трис-(трифенилсилокси)хлорсилана, растворенного в 50 *мл* смеси бензола и этилового спирта (в соотношениях 1 : 1), приливали 20 *мл* 3%-ного раствора едкого кали и смесь кипятили на водяной бане в течение 30 мин. После отмывки щелочи выделившийся продукт перекристаллизовывался из бензола. Получено 2,2 *г* (выход 70%) трис-(трифенилсилокси)силанола, плавящегося при 241—242°

Найдено %: C 74,52; 74,45; Si 12,52; 12,50; H 5,15; 5,27
$[(C_3H_5)_3SiO]_3SiOH$. Вычислено %: C 74,43; Si 12,88; H 5,32

Трис-(трифенилсилокси)фторсилан

В бензольный раствор трифенилсиланолята натрия, приготовленного из 27,6 *г* трифенилсиланола, 200 *мл* бензола и 4 *г* натрия, при комнатной температуре пропускался газообразный фтористый кремний, получаемый при действии серной кислоты на 15 *г* кремнефтористого натрия, смешанного с 5 *г* стеклянного порошка. По прекращении выделения фтористого кремния образовавшийся фтористый натрий из нагретого до кипения раствора был отфильтрован. Выделившийся в виде мелкокристаллического порошка трис-(трифенилсилокси)фторсилан был повторно перекристаллизован из бензола. Получено 22,6 *г* (выход 77,4%) продукта, плавящегося при 230—231°

Найдено %: Si 12,9; 12,6
$[(C_6H_5)_3SiO]_3SiF$. Вычислено %: Si 12,86
Найдено: *M* 862; 869 (по камфоре)
Вычислено: *M* 873,3

При обработке щелочью 3 *г* трис-(трифенилсилокси)фторсилана в условиях гидролиза трис-(трифенилсилокси)хлорсилана получается с выходом до 65% трис-(трифенилсилокси)силанол, идентифицированный по температуре плавления.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при взаимодействии трифенилсиланолята натрия с хлористым кремнием происходит последовательное присоединение к атому кремния одной-, двух- и трех-(трифенилсилокси) групп.

2. Установлено, что при кипячении в бензоле трифенилсиланолята натрия с хлористым или фтористым кремнием не происходит полного обмена галогенов у атома кремния на трифенилсилоксигруппы. Реакция заканчивается на образовании лишь трис-(трифенилсилокси)галогенсилана.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
20. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. H. Sommer, L. G. Green, P. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3253 (1949).
2. Dow. Chem. Co, Англ. пат. 627136, 29.06 (1949); C. A. **44**, 4284 (1950).
3. W. C. Schumb, C. M. Saffer, J. Am. Chem. Soc **61**, 363 (1939).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Д. А. КОЧКИН и В. М. РОГОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 6. ПОЛУЧЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ДИАЛКИЛ-(АРИЛ)ХЛОРСИЛАНОВ, ДИАЛКИЛ-(АРИЛ)СИЛАНОЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Получение водородсодержащих диалкил-(арил)силанолов общего строения $R_2\underset{H}{Si}OH$ и их производных дисилоксанов $R_2\underset{H}{Si}-O-\underset{H}{Si}-R_2$ в литературе не описано. Кремнеорганические соединения такого строения представляют определенный интерес ввиду их значительной реакционной способности и возможности использования в качестве исходных веществ для органического синтеза.

В настоящей работе описано получение диэтил-, этилизобутил-, этилфенилсиланолов и их производных: тетраэтил-, диэтилдиизобутил- и диэтилдифенилдисилоксанов, а также симметричного тетраэтилдисилазана $(C_2H_5)_2\underset{H}{Si}-NH-\underset{H}{Si}(C_2H_5)_2$. Исходными продуктами при получении указанных силанолов являлись соответствующие диалкил-(арил)хлорсиланы: диэтил-, этилизобутил- и этилфенилхлорсиланы, которые получались нами при помощи магний- и литийорганических соединений. Получение и свойства этих веществ в литературе также не описаны, за исключением диэтилхлорсилана, свойства которого описаны недостаточно; для их синтеза был взят этилдихлорсилан $C_2H_5\underset{H}{Si}Cl_2$, получавшийся нами взаимодействием хлористого этила с контактной массой меди и кремния при нагревании до 260—270° [1].

В ряде наших работ было показано, что триалкил-(арил)силанолы взаимодействуют с виниловыми эфирами с образованием кремнеорганических ацеталей строения $CH_3CH\begin{smallmatrix}OR\\OSiR_3\end{smallmatrix}$ [2—4]. Водородсодержащие диалкил(арил)силанолы, названные нами вторичными, также реагируют с виниловыми эфирами с образованием ацеталей. В настоящей работе описано взаимодействие этилизобутилсиланола с винилэтиловым эфиром с образованием этилизобутилсилилэтилацеталя:

$$C_2H_5(i\text{-}C_4H_9)\underset{H}{Si}OH + CH_2=CHOC_2H_5 \rightarrow CH_3CH\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\ O\underset{H}{Si}\begin{smallmatrix}C_2H_5\\ i\text{-}C_4H_9\end{smallmatrix}\end{smallmatrix}$$

Водородсодержащие диалкил-(арил)силанолы являются подвижными жид-

костями с резким камфорным запахом; реагируют с металлическим натрием, калием с образованием кристаллических силанолятов:

$$R_2Si(H)OH + Na(K) \rightarrow R_2Si(H)ONa(K) + H.$$

Водородсодержащие алкил-(арил)силанолы являются менее устойчивыми соединениями, нежели триалкил-(арил)силанолы, так как при хранении в течение уже нескольких часов при комнатной температуре происходит дальнейшая конденсация с образованием соответствующих дисилоксанов:

$$R_2Si(H)OH + HOSi(H)R_2 \rightarrow R_2\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Si}} - O - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Si}}R_2 + H_2O$$

Из полученных нами диалкил-(арил)силанолов наиболее устойчивым оказался этилизобутилсиланол, который конденсировался с образованием диэтилдиизобутилдисилоксана только при длительном хранении. Устойчивость диалкил-(арил)силанолов можно представить следующим рядом:

$$C_2H_5 - < C_6H_5 - < i\text{-}C_4H_9 - .$$

Диэтилсиланол в индивидуальном виде выделен нами не был, хотя он получался двумя методами: а) гидролизом диэтилхлорсилана 1 N натриевой щелочью

$$(C_2H_5)_2Si(H)Cl + NaOH \rightarrow (C_2H_5)_2Si(H)OH + NaCl$$

и б) гидролизом тетраэтилдисилиламина водными растворами соляной кислоты. Для получения последнего нами осуществлялся синтез по следующей схеме:

$$2(C_2H_5)_2\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Si}}Cl + NH_3 \rightarrow (C_2H_5)_2\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Si}} - NH - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Si}}(C_2H_5)_2 + 2HCl \qquad (1)$$

$$(C_2H_5)_2\underset{\displaystyle H}{Si} - NH - \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Si}}(C_2H_5)_2 + 2HOH \xrightarrow{HCl} 2(C_2H_5)_2\underset{\displaystyle H}{Si}OH + NH_3 \qquad (2)$$

Следует отметить, что введение бутильного радикала в молекулу силанхлорида и силанола значительно увеличивает их стойкость. Так, гидролиз алкилхлорсиланов, имеющих бутильный радикал, осуществляется значительно труднее и для его полного завершения требуется длительное кипячение с 1 N натриевой щелочью в течение 5—6 ч. Такое поведение этих пространственно загрудненных соединений объясняется большей электронной плотностью молекул этилизобутилхлорсилана и соответствующего силанола. Водородсодержащие соединения: диалкил-(арил)силанолы, дисилоксаны и тетраэтилдисилиламины восстанавливают растворы азотнокислого серебра до металлического серебра и обесцвечивают раствор марганцевокислого калия.

Некоторые физико-химические свойства диалкил-(арил)хлорсиланов, диалкил-(арил)силанолов и соответствующих их дисилоксанов приведены в табл. 1 и 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Получение диэтилхлорсилана $(C_2H_5)_2Si(H)Cl$. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капель-

* В работе принимала участие младший научный сотрудник А. М. Гутман.

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства диалкил-(арил)хлорсиланов

№ по пор.	Наименование диалкилхлорсиланов	Формула	Т. кип. в °С (*p* в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ на Cl (омылением щелочью)		MR	
						найдено в %	вычислено в %	найдено	вычислено
1	Этилдихлорсилан	$C_2H_5Si(H)Cl_2$	74,5 (752)	1,0849	1,4129	55,00 54,18	55,0	29,64	29,80
2	Диэтилхлорсилан	$(C_2H_5)_2SiCl$ (H при Si)	97—99 (750)*	0,8731	1,4114	26,25 27,00 23,20	27,59	34,90	34,80
3	Этилизобутилхлорсилан	$C_2H_5(C_4H_9-i)SiCl$ (H при Si)	138—140,0 (750)	0,9829	1,4250	23,40	23,53	43,57	44,06
4	Этилфенилхлорсилан	$(C_2H_5)(C_6H_5)SiCl$ (H при Si)	204,0—207,5 (746,5)	1,0505	1,5205	19,77 20,00	20,77	49,39	49,99

* Литературные данные: т. кип. 99° (741 *мм*); т. кип. 99—100° (760 *мм*) [5].

ной воронкой и механической мешалкой, помещались 24,0 *г* (1 *г-мол*) магниевых стружек (или 14,0 *г* лития нарезанного на мелкие пластинки *) и 200 *мл* серного эфира. Затем по каплям при охлаждении вводилось 109,0 *г* бромистого этила. Полученный эфирный раствор магнийбромэтила добавлялся из капельной воронки к 129,8 *г* этилдихлорсилана при перемешивании и охлаждении. Затем реакционная масса нагревалась при кипячении 5 *ч*. После отделения эфирного раствора продуктов реакции и его фракционирования на колонке было выделено 55,0 *г* (выход 44,8% от теорет.) продукта с т. кип. 97—99° (750 *мм*), который по данным анализа являлся диэтилхлорсиланом.

Получение тетраэтилдисилиламина $(C_2H_5)_2\underset{H}{Si}-NH-\underset{H}{Si}(C_2H_5)_2$. В двугорлую колбу емкостью 1 *л*, снабженную газоотводной трубкой и обратным холодильником, помещалось 40,8 *г* (0,3 *мол*) диэтилхлорсилана и 300 *мл* сухого эфира. Реакционная колба помещалась в водяную баню с температурой 5°, и в течение 4 *ч* в раствор пропускался ток сухого аммиака. При пропускании аммиака появлялся белый осадок и наблюдалось слабое разогревание смеси. По окончании реакции эфирный раствор декантировался от осадка хлористого аммония и фильтровался. После отгонки эфира и двукратного фракционирования было выделено 40,0 *г* (выход 63,5%) тетраэтилдисилиламина с т. кип. 102—103° (50 *мм*); 183—186° (170 *мм*); n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,8035; найдено *MR* 61,42; вычислено для $C_8H_{23}Si_2N$ *MR* 61,01.

Найдено %: C 50,82; 50,95; H 12,16; 11,93; Si 29,18; 29,24; N 6,69; 6,70
$C_8H_{23}Si_2N$. Вычислено %: C 50,72; H 12,29; Si 29,57; N 7,38

Гидролиз тетраэтилдисилиламина. Гидролиз проводился в аппаратуре, описанной выше. В колбу помещалось 18,9 *г* (0,1 *г-мол*) тетраэтилдисилиламина, 130,0 *мл* эфира, 45 *мл* воды и несколько капель метилоранжа. Затем при перемешивании и охлаждении реакционной массы по каплям вводилось из капельной воронки 66,9 *мл* 0,41 *N* соляной кислоты. Конец реак-

* Реакции с металлическим литием производятся в атмосфере азота.

Таблица 2

Некоторые физико-химические свойства диалкил-(арил) силанолов и дисилоксанов

№ по пор.	Наименование вещества	Формула	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ: C в %, найдено	Анализ: C в %, вычислено	Анализ: H в %, найдено	Анализ: H в %, вычислено	Анализ: Si в %, найдено	Анализ: Si в %, вычислено	MR найдено	MR вычислено
	Силанолы												
1	Диэтилсиланол	$(C_2H_5)_2\ Si(H)OH$	49,5—51,6 (96,5)	0,826	1,4140							31,08	31,52
2	Этилизобутилсиланол	$(C_2H_5)(i\text{-}C_4H_9)Si(H)OH$	53—55 (9)	0,8237	1,4172	55,50 55,46	54,41	12,15 12,09	12,18	21,04 20,17	21,22	40,39	40,34
3	Этилфенилсиланол	$(C_2H_5)(C_6H_5)Si(H)OH$	62,3—64,0 (19,5)	0,9695	1,5090	63,0 63,55	63,08	7,65 7,75	7,94	17,84 17,75	18,42	46,88	46,27
	Дисилоксаны												
4	Тетраэтилдисилоксан	$(C_2H_5)_2Si(H)—O—Si(H)(C_2H_5)_2$	92,2—92,5 (52,0)	0,8153	1,4154	50,02 50,10	50,45	11,51 11,61	11,64	29,56 29,86	29,47	58,52	58,70
5	Диэтилдифенилдисилоксан	$C_2H_5Si(H)(C_6H_5)—O—Si(H)(C_6H_5)C_2H_5$	139,5—141 (4)	0,9884	1,5250	66,31 66,40	67,07	7,85 7,80	7,74	19,64 19,33	19,59	88,82	89,08
6	Диэтилдиизобутилдисилоксан	$C_2H_5Si(H)(i\text{-}C_4H_9)—O—Si(H)(i\text{-}C_4H_9)C_2H_5$	80,5 (11,5)—83,9 (12,5)	0,8099	1,4195	57,80 57,95	58,47	11,99 12,02	12,27	23,01 22,97	22,77	76,93	77,22
	Дисиланамин												
7	Тетраэтилдисилиламин	$(C_2H_5)_2Si(H)—NH—Si(H)(C_2H_5)_2$	102—103 (50)	0,8035	1,4340	50,82 50,95	50,72	12,16 11,93	12,29	29,18 29,24	29,57	61,42	61,01

ции наступал через 3—4 *ч*, что обнаруживалось по изменению цвета метилоранжа. Эфирный слой отделялся в делительной воронке и сушился поташом. После фракционирования выделялись следующие продукты:

Фр. I, т. кип. 49,5—51,6° (96,5 *мм*); n_D^{20} 1,4120; 4,8 *г*

Фр. II, т. кип. 91,0—92,5° (50 *мм*); n_D^{20} 1,4140; 10,0 *г*

Фр. III, высококипящие продукты; 3,6 *г*

Из фракции I при повторной перегонке было выделено 3,6 *г* диэтилсиланола (выход 34,6%), который имел константы: т. кип. 50—52° (45,0 *мм*): n_D^{20} 1,4170; d_4^{20} 0,829; найдено *MR* 31,61; вычислено *MR* 31,08. Диэтилсиланол представлял собой подвижную жидкость с резким камфорным запахом и являлся малоустойчивым продуктом. Из фракции II после повторного фракционирования было выделено 9,4 *г* тетраэтилдисилоксана. Дисилоксан представлял собой бесцветную подвижную жидкость, не имевшую специфического запаха, растворимую в эфире, бензоле, диоксане и других растворителях, не растворимую в воде; перегонялся без разложения; восстанавливал растворы азотнокислого серебра и обесцвечивал раствор марганцевокислого калия.

Получение тетраэтилдисилоксана $(C_2H_5)_2\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{Si}} - O - \underset{\displaystyle H}{\overset{|}{Si}}(C_2H_5)_2$. Гидролиз проводился в аппаратуре, описанной выше. В колбу помещалось 49,2 *г* диэтилхлорсилана, 200 *г* эфира и несколько капель фенолфталеина. Затем из капельной воронки при перемешивании и охлаждении реакционной массы медленно вводился 1 *N* раствор едкого натра до появления розового окрашивания. Температура реакционной смеси при этом не поднималась выше +2°. Эфирный раствор продуктов реакции перегонялся, отделялся от водного, промывался водой до нейтральной реакции и фракционировался из колбы Фаворского под вакуумом. Было получено 25,0 *г* тетраэтилдисилоксана (выход 80,1%).

Получение этилфенилхлорсилана $(C_2H_5)(C_6H_5)Si(H)Cl$. Синтез проводился по методике и в аппаратуре, описанной выше, при получении диэтилхлорсилана. При фракционировании продуктов взаимодействия 129 *г* этилдихлорсилана и магнийбромфенила (полученного из 157 *г* фенилбромида и 24 *г* магния) было получено 95,6 *г* (выход 56,0%) этилфенилхлорсилана, который имел следующие константы: т. кип. 204—207,5° (746,6 *мм*); d_4^{20} 1,0805; n_D^{20} 1,5205. Этилфенилдихлорсилан представлял собой подвижную жидкость с камфорным запахом, дымящую на воздухе, перегонялся при атмосферном давлении с небольшим разложением; при сильном нагревании и действии света взрывался. В ряде опытов взрывали при нагревании и высококипящие продукты синтеза.

Гидролиз этилфенилхлорсилана. Гидролиз проводился водным раствором 1 *N* натриевой щелочи, как описано выше, при получении тетраэтилдисилоксана. Из продуктов гидролиза 34,0 *г* (0,2 *г-мол*) этилфенилхлорсилана фракционированием в вакууме были получены следующие продукты:

Фр. I, т. кип. 43,5—46,0° (6,0 *мм*); n_D^{20} 1,5196; 7,0 *г*

Фр. II, т. кип. 136—144° (3 *мм*), n_D^{20} 1,5252; 15 *г*

При вторичной перегонке фракции I было выделено 6,0 *г* (выход 18,9%) продукта с т. кип. 62,3—64,0° (19,5 *мм*); n_D^{20} 1,5090; d_4^{20} 0,9495, который соответствовал по данным анализа этилфенилсиланолу. Этилфенилсиланол представлял собой прозрачную подвижную жидкость с эфирным запахом; при стоянии легко превращался в диэтилдифенилдисилоксан; реагировал с металлическим натрием даже при комнатной температуре. При вторичной перегонке фракции II было получено 14,3 *г* диэтилфенилдисилоксана.

Получение диэтилдифенилдисилоксана $\begin{matrix} & H & & & H \\ & | & & & | \\ C_2H_5Si & - & O & - & SiC_2H_5 \\ & | & & & | \\ & C_6H_5 & & & C_6H_5 \end{matrix}$. 76 *г* (0,05 *г-мол*) этилфенилсиланола нагревались в запаянной ампуле с небольшим количеством соляной кислоты на водяной бане в течение 3 *ч*. После перегонки из колбы Фаворского было получено 5,7 *г* (выход 80,6%) продукта с т. кип. 140,5 (3 *мм*), n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9884, который являлся диэтилдифенилдисилоксаном.

Получение этилизобутилхлорсилана $C_2H_5-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle i\text{-}C_4H_9}{Si}}-Cl$. В трехгорлую колбу помещались 24 *г* магниевых стружек, 300 *мл* сухого эфира и несколько миллилитров бромистого этила. Затем при постоянном перемешивании и охлаждении вводилось 137,03 *г* (0,1 *г-мол*) изобутилбромида (т. кип. 91,5°; d_4^{20} 1,264; n_D^{20} 1,4346). Изобутилмагнийбромид добавлялся к 129,0 *г* (1 *г-мол*) этилдихлорсилана. После фракционирования продуктов реакции было выделено 70,5 *г* (выход 46,7%) фракции с т. кип. 140° (756 *мм*)

Найдено %: C 47,25; 27,13; H 9,99; 10,03; Si 17,96; 18,27; Cl 23,96; 23,.3; (титрование щелочью) 23,20; 23,40
$C_6H_{15}SiCl$. Вычислено %: C 47,82; H 10,03; Si 18,62; Cl 23,53

Содержание хлора в этилизобутилхлорсилане определялось как сожжением, так и кипячением взвешенной навески хлорида с 1 *N* натриевой щелочью и титрованием не вошедшей при гидролизе щелочи. Было установлено, что для полного связывания определяемого хлора требуется длительное кипячение в течение 5—6 *ч*. Содержание Si, C, H и Cl определялось сожжением образца в кварцевой трубке в токе кислорода по методике, разработанной в микроаналитической лаборатории Института органической химии АН СССР.

Получение этилизобутилсиланола $C_2H_5-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle i\text{-}C_4H_9}{Si}}-OH$. Этилизобутилсиланол получался гидролизом этилизобутилхлорсилана 1 *N* натриевой щелочью в аппаратуре и по методике, описанной выше в опыте гидролиза этилфенилхлорсилана. Из продуктов гидролиза 30,1 *г* этилизобутилхлорсилана (0,2 *г-мол*) при фракционировании из колбы Фаворского были выделены следующие продукты:

Фр. I, т. кип. 70—76° (57,5 *мм*); n_D^{20} 1,4142
Фр. II, т. кип. 126—136° (60,5 *мм*); n_D^{20} 1,4180
Фр. III, высококипящие продукты

После вторичного фракционирования фракции I при более высоком вакууме было выделено 6,5 *г* продукта с т. кип. 53,0—55° (9 *мм*), который оказался этилизобутилсиланолом (выход 24,2%). Этилизобутилсиланол представлял собой бесцветную жидкость камфорного запаха, растворимую в эфире, диоксане, ароматических и алифатических углеводородах; реагировал с металлическим натрием и калием при комнатной температуре.

Из фракции II при вторичном фракционировании было выделено 9,6 *г*

продукта с т. кип. 80,5° (11,5 *мм*) — 83,9° (12,5 *мм*), который является диэтилдиизобутилдисилоксаном (выход 34,0%, считая на этилизобутилсиланол). Диэтилдиизобутилдисилоксан — прозрачная подвижная жидкость, не имеющая сильного запаха, перегоняется без разложения, с металлическим натрием и калием, не реагирует при комнатной температуре.

Получение диэтилдиизобутилдисилоксана $C_2H_5Si(H)(i\text{-}C_4H_9)-O-Si(H)(i\text{-}C_4H_9)C_2H_5$. 13,2 *г* этилизобутилсиланола (0,1 *г-мол*) и 1—2 капли концентрированной соляной кислоты нагревались в запаянной ампуле на кипящей водяной бане 2,5 *ч*. Продукты реакции нейтрализовались поташом и фракционировались. При этом было получено 9,0 *г* диэтилдиизобутилдисилоксана (выход 73,1%).

Получение этилизобутилсилилэтилацеталя. 19,7 *г* (0,76 *г-мол*) этилизобутилсиланола, 10,8 *г* (0,75 *г-мол*) винилэтилового эфира (т. кип. 36,5°; n_D^{20} 1,3760; d_4^{20} 0,7528) и одна капля концентрированной соляной кислоты помещались в ампулу, охлажденную —3 ÷ —4°. Запаянная ампула нагревалась 5 *ч* в термостате при 50—60°. После обработки продуктов реакции прокаленным поташом и перегонки из колбы Фаворского с ловушкой, охлаждаемой льдом с солью, выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. до 40° (760 *мм*); 7,2 *г*; n_D^{20} 1,4010

Фр. II, т. кип. 100—106° (756 *мм*); 3,0 *г*; n_D^{20} 1,3810; d_4^{20} 0,8150

Фр. III, т. кип. 178—181° (756 *мм*); 8,0 *г*; n_D^{20} 1,416; d_4^{20} 0,8388

Фр. IV, т. кип. 85—101° (11 *мм*); 6,2 *г*; n_D^{20} 1,4220

Фр. V, высококипящий продукт — желтоватая смола — 2,3 *г*

Фракция II содержала симметричный диэтилацеталь. Литературные данные: т. кип. 103—104°; n_D^{20} 1,3820; d_4^{20} 0,8254.

Из фракции III после повторного фракционирования было выделено 4,5 *г* фракции с т. кип. 181° (756 *мм*) и 98° (11 *мм*), которая представляла собой этилизобутилсилилэтилацеталь. Полученный ацеталь представлял собой прозрачную подвижную жидкость с резким запахом. Растворим в эфире, бензоле, толуоле, алифатических и ароматических углеводородах. Из фракции IV после повторного фракционирования было выделено 4,2 *г* фракции с т. кип. 81,0° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4190; d_4^{20} 0,8099, которая являлась диэтилдиизобутилдисилоксаном. Строение полученного ацеталя подтверждалось определением содержания ацетальдегида в продуктах гидролиза бисульфитным методом, описанным ранее [2].

Авторы считают своим приятным долгом вынести благодарность сотрудникам микроаналитической лаборатории Т. Е. Шумилиной и А. И. Гусевой, проведшим микроаналитическое определение синтезированных продуктов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы водородсодержащие диалкил-(арил)силанолы общего строения $R_2Si(H)OH$ и тетраалкил-(арил)-дисилоксаны строения $R_2Si(H)-O-Si(H)R_2$. Получены диэтил-, этилизобутил- и этилфенилсиланолы и тетраэтил-, диэтилдиизобутил- и диэтилдифенилдисилоксаны.

2. Впервые получены и охарактеризованы диэтил, этилизобутил- и этилфенилхлорсиланы.

3. Установлено на примере диэтилхлорсилана, что диалкил-(арил)-хлорсиланы взаимодействуют с аммиаком с образованием дисилиламинов $R_2Si(H)—NH—SiR_2(H)$. При гидролизе тетраэтилдисилиламина образуется диэтилсиланол и тетраэтилдисилоксан.

4. При взаимодействии диалкилсиланолов с простыми виниловыми эфирами получаются кремнеорганические ацетали строения:

$$CH_3CH\begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OSi(H)R^1R^2 \end{matrix},$$

где R^1 и R^2 — алкил или арил.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианови Д. А. Кочкин, Авт. свидетельство № 71050, 1947; авт. свидетельство № 9517, 1949; Бюлл. изобрет. № 4, 16 (1948).
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 941.
3. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, ДАН 95, № 4, 821 (1954).
4. М. Ф. Шостаковский, К. А. Андрианов, И. А. Шихиев и Д. А. Кочкин, ДАН 93, 641 (1953).
5. H. I. Emeleus, S. R. Robinson, J. Chem. Soc. 1947, 1592.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

М. И. БАТУЕВ, А. Д. ПЕТРОВ,
В. А. ПОНОМАРЕНКО и А. Д. МАТВЕЕВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАЭТИЛСИЛАНА, ЭТИЛСИЛАНХЛОРИДОВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Изучение хлорирования тетраэтилсилана $(CH_3CH_2)_4Si$, триэтилхлорсилана $(CH_3CH_2)_3SiCl$, диэтилдихлорсилана $(CH_3CH_2)_2SiCl_2$, этилдихлорсилана $CH_3CH_2SiHCl_2$, этилтрихлорсилана $CH_3CH_2SiCl_3$ хлором при облучении ультрафиолетовым светом [1] и хлористым сульфурилом в присутствии перекиси бензоила [2] позволило заметить интересную закономерность в степени легкости замещения атомов водорода связей С — Н этих соединений атомами хлора. Если при хлорировании тетраэтилсилана атом хлора замещает практически только атом водорода связи С—Н, находящейся в α-положении по отношению к кремнию, то по мере замены в тетраэтилсилане этильных радикалов на атом хлора активность в этом отношении α-связи С—Н значительно убывает, а активность связи С—Н, находящейся в β-положении по отношению к кремнию, значительно возрастает и у $CH_3CH_2SiCl_3$ оказывается явно превалирующей; группа Cl_3Si этого соединения проявляет весьма определенно выраженный β-ориентирующий эффект.

Схематически ход изменения указанной активности α- и β-связей С — Н можно выразить следующим образом:

$(CH_3CH_2)_4$	активность	α-связи С — Н $\gg$	активности	β-связи С — Н
$(CH_3CH_2)_3SiCl$	»	α-связи С — Н $>$	»	β-связи С — Н
$(CH_3CH_2)_3SiCl_2$	»	α-связи С — Н $\approx$	»	β-связи С — Н
$CH_3CH_2SiHCl_2$	»	α-связи С — Н $<$	»	β-связи С — Н
$CH_3CH_2SiCl_3$	»	α-связи С — Н $\ll$	»	β-связи С — Н

Отмеченный выше ориентирующий эффект группы Cl_3Si проявляется также и при хлорировании пропилтрихлорсилана $CH_3CH_2CH_2SiCl_3$ [3]; соотношение между получающимися при этом количествами α-, β- и γ-хлорпропилтрихлорсиланов равно 1 : 3,5 : 3,1.

В настоящей статье изложены результаты исследования методом комбинационного рассеяния света некоторых особенностей химического строения тетраэтилсилана и этилсиланхлоридов, которые в основном обуславливают охарактеризованные выше закономерности хлорирования этих соединений.

Спектры названных выше кремнеорганических соединений, а также некоторых соответствующих им углеводородов снимались на отечественном трехпризменном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей ртутной линии 4358 Å. Спектры комбинационного рассеяния света тетраэтилсилана, этилсиланхлоридов, этилтрихлорметана и других кремнеорганических соединений приведены ниже.

1. $(CH_3CH_2)_4$ Si. $\Delta\nu$(*см*$^{-1}$): 170(3), 233(0), 264(2), 299(5), 332(1дв), 392(1), 549(10), 564(4), 636(3ш), 690(0), 713(1*), 731(5*) 744(4*), 974(6), 1007(4), 1022(5), 1234(6), 1276(0), 1297(0), 1331(0), 1379(1), 1418(6), 1466(8), 2734(2), 2821(3*), 2879(10*), 2908(9*), 2940(4*), 2955(5*), 2968(0*).

2. $(CH_3CH_2)_3$ $SiCl_2$. $\Delta\nu$(*см*$^{-1}$): 168(3*), 219(2*), 242(1дв), 281(2р*), 301(4*), 316(4*), 325(1), 461(4*), 478(6*), 592(6**), 607(3**), 729(3*), 745(3*), 977(5), 1006(4*), 1024(4*), 1239(4), 1379(0), 1416(4), 1467(7), 2692(0), 2741(2), 2825(2), 2882(9*), 2914(6*), 2941(2*), 2966(4*), 2979(0*). (Линии 168—316 на фоне крыла линии Релея).

3. $(CH_3CH_2)_2SiCl_2$. $\Delta\nu$(*см*$^{-1}$): 111(1*), 126(1*), 167(*), 185(5*ш,дв), 227(1**), 239(2**), 251(1**), 297(5*), 311(5*), 339(0), 420(0), 457(10*), 473(2*), 493(0), 531(2*), 548(2*), 645(5), 689(2*), 706(2*), 738(2**), 749(2**), 976(4), 1008(5*), 1024(2*), 1056(0), 1227(1*), 1242(5*), 1268(0), 1299(0), 1319(0дв), 1409(5), 1433(0), 1463(6), 2741(1), 2825(2), 2885(8*), 2919(3*), 2934(4*), 2967(3), 2983(0). Линии 111—185 на фоне крыла линий Релея).

4. $(CH_3CH_2)SiHCl_2$. $\Delta\nu$(*см*$^{-1}$): 177(5), 188(5*), 226(0), 264(0), 296(4), 493(10 ш), 548(3*), 566(3*), 660(5), 708(4), 799(5*), 813(5*), 975(3 дв), 1019(3 дв), 1073(0), 1093(0), 1236(4), 1405(3), 1463(4), 2204(9 ш), 2747(1), 2829(1), 2889(7), 2914(2*), 2938(4*), 2973(3**), 2986(1**). (Линии 177—296 на фоне крыла линии Релея).

5. $(CH_3CH_2)SiCl_3$. $\Delta\nu$(*см*$^{-1}$): 120(4*), 166(2*), 179(9*), 193(0), 225(7), 325(7), 447(10), 564(4*), 590(4*), 717(4 ш), 973(2*), 985(2*), 1015(4), 1222(1), 1244(4*), 1389(3*), 1425(2*), 1465(6), 2750(1), 2848(1), 2895(7*), 2931(2*), 2946(6*), 2978(3), 2996(0). (Линии 120—225 на фоне крыла линии Релея; он простирается далее линии 225).

6. $(CH_3CH_2)_4C$. $\Delta\nu$(*см*$^{-1}$): 175(2), 371(3), 405(10), 457(1), 664(6), 682(7), 770(1 ш), 890(0), 912(7), 1013(0), 1057(2), 1089(8*), 1102(0*), 1124(3*), 1151(4*), 1174(*), 1198(4*), 1229(4), 1272(6), 1308(1), 1350(3), 1383(3), 1458(10 ш), 2734(2), 2826(2), 2864(3*р), 2888(10* р), 2922(9*), 2945(1*), 2964(4*).

7. $(CH_3CH_2)CCl_3$. $\Delta\nu$(*см*$^{-1}$): 177(0*), 192(5*), 244(5*), 271(5*), 332(5**), 343(3**), 408(10), 530(10), 697(4), 778(4), 829(3), 931(2), 1056(4*), 1090(1*), 1112(1*), 1271(2), 1430(4), 1458(4), 1497(0), 1522(0), 2744(1 дв), 2842(1), 2888(3*), 2943(10*дв. ш), 2961(3*), 2989(5*), 3009(0). (Линии 177—271 на фоне крыла линии Релея).

Примечание. Интенсивности приведены в десятибалльной шкале. Обозначения при интенсивностях следующие: ш — широкая линия; р — резкая линия; дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же количеством звездочек.

Спектр первого соединения был опубликован ранее [4]; недавно он был опубликован в более точном виде [5]. Наши данные несколько уточняют эту последнюю публикацию в отношении разрешения некоторых частот и обнаружения некоторых слабых по интенсивности линий.

Спектры соединения 2—5 были также недавно опубликованы [6], однако в существенно неполном виде (только в области 160—1460 *см*$^{-1}$). Область валентных колебаний связей С — Н, как увидим ниже, очень важная для решения поставленной нами задачи, в упомянутой работе совсем не была исследована; кроме того, эта последняя публикация [6] грешит большими неточностями и ошибками в определении частот, не позволяющими использовать указанные спектры.

Все соединения перед снятием спектров комбинационного рассеяния света дважды перегонялись на колонке в 35 теоретических тарелок. В случае легко гидролизующихся этилсиланхлоридов при разгонке принимались меры против попадания влаги воздуха в сосуд, в который отбиралось исследуемое вещество (этими сосудами служили кюветы, в которых производились снимки спектров комбинационного рассеяния света). Изученные соединения имели следующие температуры кипения: $(CH_3CH_2)_4Si$ 152,5° (754,1 *мм*); $(CH_3CH_2)_3SiCl$ 146° (750,4 *мм*); $(CH_3CH_2)_2SiCl_2$

129,7° (751,9 *мм*): $(CH_3CH_2)SiHCl_2$ 74° (744 *мм*); $(CH_3CH_2)SiCl_3$ 97,4° (749,3 *мм*); $(CH_3CH_2)_4C$ 144° (760 *мм*); $(CH_3CH_2)CCl_3$ 107,0° (750 *мм*).

2. Как показали оптические исследования одного из нас [7] гидроксильной группы различных соединений, протонизация в ней атома водорода (в кислотах) явно ведет к ослаблению энергии связи О — Н, увеличению межатомного расстояния в этой связи и снижению колебательной частоты гидроксила. Напротив, электронизация этой связи (при переходе к иону OH^-) сокращает межатомное расстояние в ней, повышает ее энергию, а вместе с тем и колебательную частоту. При этом диапазон изменения колебательной частоты гидроксильной группы оказывается очень значительным — от 2500 $см^{-1}$ у β-формы кристаллической щавелевой кислоты — до 4200 $см^{-1}$ у иона OH^-; также значителен диапазон изменений и других указанных параметров этой связи.

Понятие о протонизации и электронизации связей X — H в смысле меньшей или большей втянутости протона в орбито-электронную систему связи X — H можно применить и к связям C — H [7], только в отличие от связи O — H электронизация связи C — H не сопровождается тенденцией к образованию иона $(CH)^-$; атом углерода остается при этом связанным с остальной частью молекулы, а протон глубже входит в орбито-электронную систему связи C — H со связанным в ней с остатком молекулы атомом углерода.

Протонизация связи C — H также приводит к понижению ее колебательной частоты, а электронизация — к повышению, хотя диапазон изменений колебательной частоты связи C — H и других ее параметров (энергии, межатомного расстояния) в известных соединениях значительно меньше, чем у гидроксильной группы. Так, колебательные частоты шести связей C — H двух метильных групп этана лежат в области 2700—2960 $см^{-1}$, четырех связей C — H этилена — в области 3000—3100 $см^{-1}$, а двух связей C — H ацетилена — в области 3300—3400 $см^{-1}$. Ниже приведены частоты связей C—H названных соединений [8]:

Частоты 6 связей C—H при простой связи C—C в этане	2730(3), 2791(2 ш), 2880(10), 2940(10), 2960(5)
Частоты 4 связей C—H при двойной связи C=C в этилене	(2988), 3008(10), 3074(2), (3107)
Частоты 2 связей при тройной связи C≡C в ацетилене . .	(3288), 3372

Примечание. В скобках приведены инфракрасные частоты [8] в $см^{-1}$.

3. В этильных радикалах исследованных нами соединений имеются два вида связей C — H: одни — входят в метильные группы, другие — в метиленовые группы этильных радикалов.

Как показали экспериментальные [9] и расчетные [10] данные для парафиновых углеводородов, группы CH_2 и CH_3 в них являются в большей степени независимыми в том смысле, что на их колебательных частотах мало сказывается взаимодействие с другими частотами молекулы, а также и взаимодействие метильных и метиленовых групп между собой. Это обстоятельство проявляется в том, что, например, с удлинением углеродной цепочки в ряду нормальных парафиновых углеводородов частоты, характерные для метиленовых и метильных групп, не меняются; но интенсивности частот связей C—H метиленовых групп в отличие от метильных возрастают, так как число метиленовых групп увеличивается с удлинением углеродной цепочки, а метильных групп в нормальных углеводородах всегда лишь две.

Если основываться на экспериментальных данных для неразветвленных парафинов и на приближенных расчетах частот «изолированных»

групп CH_2 и CH_3 [9,10], то метиленовая и метильная группа характеризуются каждая двумя колебаниями — симметричным и антисимметричным, частоты которых в комбинационных спектрах следующие ($см^{-1}$):

	Симметричное колебание		Антисимметричное колебание (вырожденное в CH_3)	
CH_2	2853		2908	
CH_3		2879		2967

В наблюдаемых спектрах неразветвленных парафинов имеется еще относящаяся к группе CH_3 частота 2938 $см^{-1}$ и одна-две частоты в области 2740 $см^{-1}$, вопрос об отнесении которых окончательно не выяснен (возможно, что частоты 2938 и 2967 $см^{-1}$ являются результатом расщепления вырожденной частоты CH_3 вследствие нарушения симметрии последней в сложных молекулах [9—11]).

Важным обстоятельством для последующего изложения является большая интенсивность частоты симметричного колебания метильной группы сравнительно с интенсивностью частоты симметричного колебания метиленовой группы. Непосредственно сказанное можно наблюдать на примере нормального бутана ($H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$), в котором имеются две метильные и две метиленовые группы (интенсивности в визуальной шкале, [12]:

	Частота ($см^{-1}$)		Интенсивность
CH_2	2861		10
CH_3		2878	15

Об этом свидетельствуют также и данные об интенсивности частот связей С — Н метильной и метиленовых групп нормальных парафинов в пересчете на одинаковое число молекул рассеивающего вещества; интенсивность частоты симметричного колебания метиленовых групп нормального октана (этих групп в нем шесть) существенно ниже интенсивности частоты симметричного колебания метильных групп (которых в нем всего лишь две) [9].

Из приведенных выше данных о частотах метиленовых и метильных групп нормальных парафинов видно, что хотя области частот их связей С — Н в общем перекрываются, однако все же, несомненно, можно говорить о большей протонизации связей С — Н метиленовой группы сравнительно с метильной, связи С — Н которой более электронизованы. Действительно, частота симметричного колебания метиленовой группы (2853 $см^{-1}$) ниже, чем симметричного колебания метильной группы (2879 $см^{-1}$), а частота антисимметричного колебания метиленовой группы (2908 $см^{-1}$) ниже сравнительно с частотой антисимметричного колебания метильной группы (2967 $см^{-1}$ или 2938 и 2967 $см^{-1}$, см. выше).

4. Было бы большой ошибкой, однако, эту частотную характеристику метиленовой и метильной групп нормальных парафинов распространять на метиленовые и метильные группы любых соединений. Очевидно, в значительной мере безотносительно к молекулам, в которые входят эти группы, имеет значение лишь утверждение о взаимной независимости колебаний метиленовой и метильной групп. Что же касается влияния остальной части молекулы, то оно почти никак не проявляется в частотной характеристике метиленовой и метильной групп только в ряду нормальных незамещенных парафинов, но безусловно сказывается, например, уже у разветвленных углеводородов и тем более у других соединений, более сложных по составу и строению. В результате в тех или иных соединениях области частот метильной и метиленовой групп могут сильно смещаться друг по отношению к другу, каждая из них по отношению к другой может быть и более электронизованной и более протонизованной, а соответственно меняется и химическая природа связей С — Н этих групп, их реакционная способность.

Так, в исследованных нами ранее спектрах соединений [13]

$H_3Si — CH_2 — SiH_3$ (одна метиленовая группа без метильных групп), $H_3Si — CH_2 — CH_2 — SiH_3$ (две метиленовые группы без метильных групп) — частоты метиленовых групп резко сдвинуты в сторону высоких частот, свидетельствуя о сильной их электронизации: электронная система в этих соединениях сильно смещена к атомам углерода, так как электроотрицательность последнего, по Горди (2,55), значительно превышает электроотрицательность атома кремния (1,8). В кетене [14] $H_2C = C = O$ область частот группы CH_2 сдвинута еще далее в сторону высоких частот и лежит значительно выше области частот как метиленовых, так и метильных групп нормальных парафинов, т. е. группы CH_2 указанного кетена в гораздо большей степени электронизованы, чем метиленовая и метильная группы нормальных углеводородов (см. табл. 1).

Таблица 1

Частоты метильной и метиленовых групп различных соединений

Соединения	Частоты в $см^{-1}$						
CH_3 нормальных парафинов	—	2879 (10)	—	—	2938 (8)	2967 (5)	—
CH_2 нормальных парафинов	2853 (8)	—	—	2908 (2)	—	—	-
$H_3Si—CH_2—SiH_3$	—	—	2898 (9)	—	2941 (2)	—	—
$H_3Si—CH_2—CH_2—SiH_3$	—	—	2892 (10)	2911 (1)	—	—	—
$H_2C=C=O$	—	—	—	—	—	2952 (5)	3015 (4 ш)

Таким образом, при независимости колебаний связей С — Н метильной группы от метиленовой, и наоборот, частоты их могут сильно смещаться друг относительно друга в зависимости от строения остальной части молекулы и природы входящих в нее атомов, что вместе с тем свидетельствует, конечно, об изменении межатомных расстояний, энергии связи, реакционной способности связей С — Н этих групп.

Обратимся к результатам оптического исследования тетраэтилсилана и этилсиланхлоридов в целях уяснения смысла охарактеризованных выше закономерностей в хлорировании этих соединений.

5. В табл. 2 приведены главные пять частот валентных колебаний связей С — Н метильных и метиленовых групп из спектров комбинационного рассеяния света тетраэтилсилана и трех этилсиланхлоридов, в которых последовательно на атомы хлора заменены один, два и три этильных радикала.

Число основных частот метильных и метиленовых групп у всех приведенных соединений остается тем же, однако положение их относительно друг друга в спектре существенно иное. Действительно, что касается частот метильных групп тетраэтилсилана, то они практически совпадают с частотами метильных групп нормальных парафинов, в частности нормального бутана ($см^{-1}$):

Частоты метильной группы тетраэтилсилана	2879	2940	2955
» » » н.бутана [12]	2878	2939	2956
» » » тетраэтилметана	2888	2945	2964

Из двух частот — 2955 и 2968 $см^{-1}$ тетраэтилсилана частотой его метильной группы является именно частота 2955 $см^{-1}$, что видно не только из приведенного сравнения, но и из сопоставления интенсивностей (см. выше): третья частота метильной группы гораздо более интенсивная,

Таблица 2

Частоты валентных колебаний связей метильных и метиленовых групп тетраэтилсилана и этилсиланхлоридов

Соединения	Частоты в $см^{-1}$				
	1	2	3*	4*	5
1. $(CH_3CH_2)_4Si$	2879(10)	2908(9)	2940(4)	2955(5)	2968(0)
2. $(CH_3CH_2)_3SiCl$	2882(9)	2914(6)	2941(2)	2966(4)	2979(0)
3. $(CH_3CH_2)_2SiCl_2$	2885(8)	2916(3)	2934(4)	2967(3)	2983(0)
4. $(CH_3CH_2)SiCl_3$	2895(7)	2931(2)	2946(6)	2978(3)	2978(0)
Повышение частоты от 1 до 4	+ 16	+ 23	+ 6*	+23*	+ 28
			14*		
	(CH_3)	(CH_2)	(CH_3)	(CH_3)	(CH_2)

* Если рассматривать частоты третьего и четвертого столбцов как результат расщепления вырожденной частоты CH_3 (см. выше), то эту последнюю (если бы вырождения не было) грубо можно оценить у соединений 1—4 следующим образом: 2948, 2954, 2951, 2962 $см^{-1}$, повышение ее от 1 к 4 составляет + 14 $см^{-1}$.

чем частота антисимметричного колебания метиленовой группы, каковой и является частота 2968 $см^{-1}$. Частотой симметричного колебания метиленовой группы тетраэтилсилана является частота 2908 $см^{-1}$, ее интенсивность (в согласии с отмеченным выше) несколько ниже интенсивности частоты симметричного колебания связи С — Н метильной группы.

Таким образом, частоты метиленовых групп тетраэтилсилана в отличие от частот его метильной группы испытали резкое повышение сравнительно с частотами метиленовых групп нормальных парафинов вообще, в частности нормального бутана, а также тетраэтилметана ($см^{-1}$):

Частоты метиленовых групп тетраэтилсилана	2908	2968
» » » н.бутана [12]	2861	2910
» » » тетраэтилметана	2864	2922

Вместе с тем частота симметричного колебания метиленовых групп тетраэтилсилана (2908 $см^{-1}$) выше частоты симметричного колебания его метильных групп (2879 $см^{-1}$), а частота антисимметричного колебания метиленовых групп (2968 $см^{-1}$) выше остальных двух частот его метильных групп (2940, 2955 $см^{-1}$). Это значит, что в противоположность нормальным парафинам связи С — Н метиленовых групп тетраэтилсилана более электронизованы, чем связи С — Н его метильных групп; последние у тетраэтилсилана в противоположность нормальным парафинам более протонизованы.

Такое взаимное положение частот связей С —Н метильной и метиленовых групп в спектре тетраэтилсилана является следствием влияния центрального атома кремния. Электроотрицательность его (1,8) значительно ниже электроотрицательности атома углерода (2,55) и водорода (2,13). В результате этого электронная система стягивается с атома кремния на атомы углерода и водорода связей С — Н метиленовых групп; последние электронизуются, частоты связей резко повышаются. До связей С — Н метильных групп тетраэтилсилана это влияние атома кремния не доходит, затухает, в результате чего частоты метильной группы остаются неизменными (возможно, усиление электронизации метиленовых групп экранирует влияние атома кремния на метильные группы).

6. Замещение этильных радикалов на один, два, а затем и три атома

хлора приводит к повышению частот связей С — Н не только метиленовых, но уже и метильных групп: значительно более электроотрицательные атомы хлора (2,97), как по сравнению с атомом кремния (1,88), так и с атомами углерода (2,55) и водорода (2,13), стягивают на себя в этилсиланхлоридах систему валентных электронов молекулы, «уплотняют» ее, причем вместе с электронами (вернее при посредстве них) притягиваются и ядра водородных атомов; в результате повышается энергия связей С — Н, укорачиваются их межатомные расстояния, повышаются колебательные частоты связей С — Н. При этом метиленовые группы, как более близко расположенные к атомам хлора по сравнению с метильными группами, испытывают указанное влияние атомов хлора в первую очередь и главным образом. Действительно (табл. 2), от первого к четвертому соединению частота симметричного колебания связей С — Н метильных групп повысилась на 16 $см^{-1}$, антисимметричного — на 14 $см^{-1}$; частоты же связей С — Н метиленовых групп повысились соответственно на 23 и 28 $см^{-1}$. Электронизировались под влиянием атомов хлора и метиленовые и метильные группы, но метиленовые в гораздо большей степени.

7. Изложенное выше дает возможность в какой-то степени подойти к пониманию сути охарактеризованных закономерностей в порядке и степени легкости замещения атомов водорода связей С — Н тетраэтилсилана и этилсиланхлоридов атомами хлора.

Реакция хлорирования идет с выделением хлористого водорода. При хлорировании тетраэтилсилана замещению на атомы хлора атомов водорода преимущественно α-связей С — Н способствуют следующие обстоятельства.

Несколько поляризованная под влиянием второго реагента и флюктуационного фактора молекула хлора своим положительным концом подходит к более электронизованным α-связям С — Н метиленовых групп. Атом хлора, захватывая атом водорода этой связи, выделяется в виде хлористого водорода. Этот захват происходит, очевидно, по радикальному механизму: из связи вырывается протон с одним, а не с двумя электронами и не «голый» протон; в последних двух случаях имел бы место ионный механизм. Это предположение можно сделать, если учесть условия хлорирования хлором — при облучении ультрафиолетовым светом и хлористым сульфирилом — в присутствии перекиси бензоила. Однако на рассмотрении этих вопросов мы в данной статье не останавливаемся, так как для их решения необходимы дополнительные данные. Другой атом из молекулы хлора соединяется с остатком молекулы тетраэтилсилана. Подходу положительного конца молекулы хлора к α-связи С — Н способствует не только большая электронизация последней, но и экранирование большой электронной оболочкой атома кремния его положительного ядра; к тому же эта большая электронная оболочка атома кремния сама по себе способствует притяжению положительного конца молекулы хлора к α-связям.

По мере замены этильных радикалов на атомы хлора электронизация α-связей С — Н продолжается, но вместе с тем постепенно исчезает дополнительное направляющее в α-положение воздействие со стороны атома кремния на молекулу хлора. Действительно, при замене первого, второго, особенно третьего этильного радикала на атомы хлора происходит сильная поляризация самого атома кремния, электронная оболочка последнего стягивается к атомам хлора; вследствие такой сильной поляризации молекулы «оголяется» довольно значительный положительный заряд атома кремния, что и не позволяет, особенно в этилтрихлорсилане, подходить положительному концу молекулы хлора к α-связям С — Н; в том же направлении на отрицательный конец молекулы хлора воздействует сосредоточившийся в области атомов хлора отрицательный полюс молекулы. В результате, молекулы хлора отодвигаются к β-связям С — Н, также в достаточной мере сильно электронизованным, и хлорируют их по тому же механизму.

В пропилтрихлорсилане ($CH_3CH_2CH_2SiCl_3$) в силу этих же обстоятельств практически почти одинаково активными в отношении замены атома водорода на атом хлора являются как β-связи С—Н, так и γ-связи С—Н; несколько большая все же активность β-связей (см. выше) вызывается, повидимому, некоторой большой электронизацией их сравнительно с более удаленными γ-связями.

Хлорирование $CH_3CH_2SiHCl_2$ протекает более сложно, чем других этилсиланхлоридов вследствие наличия у этого соединения весьма реакционноспособной поляризованной связи Si—H, хлорирующейся в первую очередь и главным образом; молекула хлора направляется к этой связи также своим положительным концом. На этой ступени реакции основным продуктом ее является $CH_3CH_2SiCl_3$, далее идет хлорирование уже этого соединения. Побочным направлением является хлорирование связей С—Н этильного радикала $CH_3CH_2SiHCl_3$ при сохранении связей SiH. В этом случае происходит воздействие двух атомов хлора на электронную систему оставшегося одного этильного радикала, что и усиливает сравнительно с $(CH_3CH_2)_2SiCl_2$ электронизацию связей С—Н метиленовых и метильных групп. Тем самым по степени электронизации связей С—Н $CH_3CH_2SiHCl_2$ следует поставить в табл. 2 между $(CH_3CH_2)_2SiCl_2$ и $CH_3CH_2SiCl_3$, так как это соединение имеет следующие частоты связей С—Н:

в CH_3	2889(7)	—	2938(4)	2973(3)	—
в CH_2	—	2914(2)	—	—	2986(1)

Об указанном сложном пути хлорирования $CH_3CH_2SiHCl_2$ говорит факт выделения из продукта хлорирования соединения $CH_3CH(Cl)SiHCl_2$ с сохранившейся в нем связью Si—H.

8. Большая электронная оболочка атома кремния — $1s^2, 2s^2, 2p^2, 3s^2, 3p^2$ — несомненно несколько экранирует в этилсиланхлоридах описанные выше влияния атомов хлора на электронную систему этильных радикалов. С другой стороны, малая электроотрицательность атома кремния, приближающая его в этом отношении к металлам четвертой группы [13], способствует отмеченной выше крайней поляризации связей Si—Cl и затрудняет особенно у $CH_3CH_2SiCl_3$ приближение молекулы хлора в процессе хлорирования к α-связям С—Н метиленовых групп.

В этилтрихлорметане $CH_3CH_2CCl_3$ центральным атомом является атом углерода, обладающий по сравнению с атомом кремния значительно меньшей электронной оболочкой ($1s^2, 2s^2, 2p^2$), которая поэтому оказывает меньшее экранирующее воздействие на влияние атомов хлора на электронную систему этильных радикалов. Это обстоятельство приводит к более значительной электронизации связей С—Н метиленовых и метильных групп в $CH_3CH_2CCl_3$, чем в $CH_3CH_2SiCl_3$. В частности, частоты α-связей С—Н метиленовых групп в $CH_3CH_2CCl_3$ лежат уже в весьма высокой области (2943, 3009 $см^{-1}$), что сильно активизирует именно эти связи в отношении замены в них атомов водорода на атомы хлора.

С другой стороны, благодаря более благоприятному для углерода соотношению его электроотрицательности и электроотрицательности атома хлора (это соотношение равно 0,86) сравнительно с соотношением электроотрицательностей атомов кремния и хлора (0,61), связи С—Cl в $CH_3CH_2CCl_3$ не в такой резкой степени поляризованы, как связи Si—Cl в $CH_3CH_2SiCl_3$. В силу этого отклоняющее воздействие со стороны центрального атома углерода и связанных с ним атомов хлора на молекулу хлора, приближающуюся при хлорировании к α-связям С—Н в $CH_3CH_2CCl_3$, меньше, чем центрального атома кремния и связанных с ним атомов хлора в $CH_3CH_2SiCl_3$.

Эти два существенных отличия $CH_3CH_2CCl_3$ от $CH_3CH_2SiCl_3$ обусловливают, очевидно, то, что при хлорировании первого соединения происходит замещение атомов водорода на атомы хлора в значительной мере и в

α-связях С—Н-метиленовых групп (15), а не только преимущественно в β-связях С—Н-метильных групп, как это имеет место у второго соединения.

В экспериментальной оптической части работы принимала участие М. Ф. Зулина, в подготовке веществ к исследованию — Л. Л. Мхитарян и А. Д. Снегова.

ВЫВОДЫ

1. При хлорировании тетраэтилсилана происходит замена атома водорода на атом хлора преимущественно в α-связях С—Н-метиленовых групп в силу большой их электронизации, экранирования положительного заряда ядра кремния значительной его электронной оболочкой.

2. По мере замены в тетраэтилсилане этильных радикалов на атомы хлора происходит все большая электронизация связей С—Н как метиленовых (в большей степени), так и метильных групп, а также нарастание отклоняющего воздействия на молекулу хлора. В результате у $CH_3CH_2SiCl_3$ хлорирование происходит уже преимущественно в β-связях С—Н.

3. Явления электронизации и протонизации связей являются существенными факторами, обусловливающими химическое поведение вещества, однако их необходимо всегда рассматривать во взаимосвязи с другими факторами химического строения и условиями реакций.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
16. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Л. Л. Мхитарян и А. Д. Снегова, ДАН **100**, № 6, 1107 (1955).
2. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 485 (1946); L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. F. Buck, T. S. Byl, F. J. Evans, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1613 (1954); L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1881 (1946).
3. L. Sommer, E. Dorfman, G. Goldberg, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. **68**, 488 (1946).
4. T. Anderson, J. Chem. Phys. **4**, 161 (1936).
5. Р. Ш. Малкович и В. А. Колесова, ЖФХ **28**, 926 (1954).
6. L. Savidan, Bull. **1953**, N 4, 411.
7. М. И. Батуев, ЖФХ **23**, 1405 (1949); Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 402; ЖОХ **26**, № 7 (1956); М. И. Батуев и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 448; М. И. Батуев, А. П. Мещеряков и А. Д. Матвеева, ЖЭТФ **20**, 318 (1950).
8. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952, стр. 77, 105, 188.
9. М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, серия физ. **11**, 341 (1947).
10. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебание молекул, ГИТТЛ, 1949, стр. 508 и сл.
11. Л. С. Маянц, Изв. АН СССР, серия физ. **11**, 344 (1947).
12. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952, стр. 188.
13. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Петров, ДАН **95**, 805 (1954).
14. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952, 101.
15. A. Henne, A. Whaley, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1157 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

Б. М. МИХАЙЛОВ и Г. С. ТЕР-САРКИСЯН

ПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 1. СИНТЕЗ 1,5-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАТРИЕНА-1,3,5

Реакции между литийорганическими соединениями и α, β-ненасыщенными кетонами довольно мало изучены и почти совсем не исследованы взаимодействия литийорганических соединений с кетонами, имеющими две сопряженные двойные связи. Между тем изучение последней реакции представляет интерес для синтеза труднодоступных гексатриеновых углеводородов. В отличие от магнийорганических соединений, присоединяющихся к α, β-непредельным кетонам как в 1,2-положение, так и в 1,4-положение, литийорганические соединения присоединяются к ненасыщенным кетонам, как правило, в положение-1,2, что дает возможность перейти от кетонов к спиртам и далее — к углеводородам.

В данной работе исследованы реакции между дуненасыщенным кетоном — 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-оном-2 и литийарилами (фениллитием, α-нафтиллитием и флуорениллитием) с целью получения арилированных 1,3,5-гексатриеновых углеводородов. Реакции проводились в эфирном растворе при добавлении 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-она-2, получающегося с хорошим выходом из коричного альдегида и метилэтилкетона [1], к соответствующему литийорганическому соединению. Промежуточный продукт реакции — карбинол — был выделен только в одном случае, а именно при взаимодействии 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-она-2 и фениллития

$$C_6H_5CH = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - CO - CH_3 + C_6H_5Li \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - C(OH)(C_6H_5) - CH_3 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow C_6H_5CH = CH - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} = CH_2.$$

3-Метил-2,6-дифенилгексадиен-3,5-ол-2 представлял собой кристаллическое вещество, не имеющее резкой температуры плавления, повидимому, вследствие того, что при нагревании оно частично дегидратируется. При дегидратации этого вещества в различных условиях удалось получить четыре теоретически возможных изомера 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5. Если 3-метил-2,6-дифенилгексадиен-3,5-ол-2 нагревать с уксусным ангидридом в присутствии безводного ацетата натрия, то с почти количественным выходом, получается смесь двух углеводородов с т. пл. 202—203° (I) и с т. пл. 185—186,5° (II). При перегонке же карбинола в вакууме были выделены два других углеводорода, один из которых представлял собой твердое вещество с т. пл. 92,5° (III), а другой — жидкость (IV).

4-Метил-1,5-дифенилгексатриен-1,3,5 с т. пл. 92,5° при нагревании его с уксусным ангидридом превращается в смесь углеводородов с т. пл. 202—203° и 185—186,5°; таким образом не подлежит сомнению, что, соединения (I), (II) и (III) являются стереоизомерами. Что касается геометрической конфигурации полученных углеводородов, то на основании имеющихся в нашем распоряжении данных можно высказать только общие соображения.

Возможные стереоизомеры 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 A,B,C,D различаются между собой расположением атомов водорода при одной двойной связи, а также расположением крайних двойных связей по отношению к средней

```
 C6H5    H                    H     C6H5
    \   /                      \   /
      C                          C
      ||                         ||
      C      H                   C      H
    /   \   /                  /   \   /
  H       C                  H       C
          ||                         ||
          C      C6H5                C      C6H5
        /   \   /                  /   \   /
    CH3       C                CH3       C
              ||                         ||
              C                          C
            /   \                      /   \
          H       H                  H       H
          A                          B

 C6H5    H                    H     C6H5
    \   /                      \   /
      C                          C
      ||                         ||
      C      H                   C      H
    /   \   /                  /   \   /
  H       C                  H       C
          ||                         ||
  C6H5    C                  C6H5    C
      \ /   \                    \ /   \
       C     CH3                  C     CH3
       ||                         ||
       C                          C
     /   \                      /   \
   H       H                  H       H
       C                          D
```

В соответствии со свойствами углеводородов (I), (II), (III) и (IV) можно полагать, что 4-метил-1,5-дифенилгексатриен-1,3,5 с т. пл. 202—203° (I), обладающий наивысшей температурой плавления и наименьшей растворимостью в органических растворителях, обладает транс-транс-конфигурацией A. Конфигурация хорошо растворимого углеводорода с т. пл. 92,5° (III) возможно отвечает цис-цис-структуре D, поскольку при нагревании этот углеводород превращается в смесь высокоплавких изомеров, а, как известно, при термической изомеризации близких по структуре веществ обычно происходит превращение цис-формы в транс. Так, цис-стильбен при нагревании превращается в транс-стильбен [2], цис-цис-1,4-дифенилбутадиен-1,3 в транс-транс-1,4-дифенилбутадиен-1,3 [3].

Дальнейшее изучение ультрафиолетовых и инфракрасных спектров изомеров 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 позволит, вероятно, ближе подойти к вопросу их строения. Следует отметить, что вопрос о стереоизомерии арилированных углеводородов слабо освещен в литературе. Лунде и Цехмейстер [4] нашли, что 1,6-дифенилгексатриен-1,3,5 в определенных условиях может быть превращен в смесь изомерных углеводородов,

из которых только один был выделен авторами в индивидуальном состоянии. Кольш и Рихтер [5] отмечают, что полученные ими два углеводорода с т. пл. 172—174° и 203—206°, повидимому, являются стереоизомерами 1,1,6,6-тетрафенилгексатриена.

В случае реакции между 3-метил-6-фенилгексадиен-1,3-она-2 с α-нафтиллитием нам не удалось выделить карбинола. При нагревании продукта реакции с уксусным ангидридом был получен только один углеводород, отвечающий составу 4-метил-1-фенил-5-(нафтил)гексатриена-1,3,5.

Совсем иначе, чем фениллитий и α-нафтиллитий, реагирует с 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-оном-2 флуорениллитий. В этом случае в качестве основного продукта был выделен не карбинол, а непредельный кетон, вступающий в реакции, характерные для карбонильной группы. Образование кетона вместо карбинола свидетельствует о том, что присоединение флуорениллития к 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-ону-2 отличается от обычного для литийорганических соединений присоединения к непредельным кетонам в положении-1,2, а протекает либо в положении-1,4, либо в положении-1,6, поскольку в молекуле исследуемого кетона имеются две двойные связи.

Следует отметить, что присоединение флоуорениллития к α, β-непредельным кетонам в положении-1,4 наблюдалось на нескольких примерах Туккером и Валеем [6]; что же касается взаимодействия флуорениллития с кетонами, имеющими две сопряженные двойные связи, то оно ранее не изучалось.

Для решения вопроса о том, как именно протекает реакция между флуорениллитием и 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-оном-2 в 1,4- или 1,6-положение, полученный нами непредельный кетон подвергался озонированию. В результате озонирования была выделена уксусная кислота и совсем не обнаружена бензойная кислота. Из нейтральных продуктов озонирования было получено соединение в виде его 2,4-динитрофенилгидразона, которое, согласно элементарному составу, отвечает формуле 3-фенил-3-флуоренилпропионового альдегида. Полученные данные свидетельствуют о том, что присоединение флуорениллития к 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-ону-2 идет в положении-1,6, а получающийся при этом кетон представляет собой 3-метил-6-фенил-6-флуоренилгексен-3-он-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3-Метил-2, 6-дифенилгексадиен-3, 5-ол-2. К эфирному раствору фениллития, полученному из 16 *г* бромбензола и 1,42 *г* лития, в течение 45 *мин* прибавлялся эфирный раствор 17,3 *г* (0,093 *мол*) 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-она-2 (I). Реакционная масса кипятилась в течение 3 *ч* и на следующий день разлагалась водой. Эфирный слой отделялся, высушивался и эфир отгонялся. Оставшееся вязкое масло закристаллизовалось при добавлении к нему этилового спирта. Осадок отфильтровывался, промывался небольшим количеством спирта и высушивался в вакуум-эксикаторе (19 *г*; т. пл. 70—101°). Из маточного раствора выделилось еще 2,1 *г* осадка с т. пл. 68—99°. Выход 3-метил-2,6-дифенилгексадиен-3,5-ола-2 составлял 86% от теорет. После кристаллизации из этилового спирта, водного метанола или бензола вещество получалось в виде белых игл с т. пл. 68—85°.

Кристаллический карбинол при перегонке в вакууме частично дегидратируется. Фракция с т. кип. 220—223° (8 *мм*) имела следующий элементарный состав:

Найдено %: C 87,78; 87,84; H 7,63; 7,55
$C_{19}H_{20}O$. Вычислено %: C 86,32; H 7,63

Стереоизомеры 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 с т. пл. 203° (I) и 186,5° (II). Раствор 5 *г* 3-метил-2,6-дифенилгексадиен-3, 5-ола-2 в уксус-

ном ангидриде (25 *мл*) в присутствии безводного ацетата натрия (3 *г*) кипятился в течение 15 *ч*, после чего реакционная масса выливалась в воду. Выделившийся осадок отфильтровывался и высушивался в вакуум-эксикаторе. Получено 4,5 *г* желтого кристаллического вещества с т. пл. 143—167°; выход смеси углеводородов (I) и (II) почти количественный. При кристаллизации 1,4 *г* вещества из смеси этилового спирта и бензола (1 : 2) выделено 0,44 *г* белого осадка с т. пл. 187—196°, после кристаллизации которого из бензола, а затем из ледяной уксусной кислоты получен 4-метил-1,5-дифенилгексатриен-1,3,5 (I). Вещество представляло собой белые мелкие ромбы с т. пл. 202—203°, плохо растворимые в спиртах.

Найдено %: C 92,73; 92,68; H 7,38; 7,44
$C_{19}H_{18}$. Вычислено %: C 92,68; H 7,32

Из основного маточного раствора, при разбавлении его этиловым спиртом, выделено 0,47 *г* белого кристаллического вещества с т. пл. 170—181°, после многократной кристаллизации которого из ледяной уксусной кислоты получены блестящие белые кристаллы 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 (II) с т. пл. 185—186,5°. Смешанная проба этого вещества с 4-метил-1,5-дифенилгексатриеном с т. пл. 202—203° плавится при 169—178°

Найдено %: C 92,85; 92,73; H 7,31; 7,33
$C_{19}H_{18}$. Вычислено %: C 92,68; H 7,32

(III) и (IV) изомеры 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5. 23,5 *г* масла, полученного описанным выше способом, из 18,6 *г* (0,1 *мол*) 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-она-2 и фениллития перегонялись в вакууме без предварительного выделения карбинола в виде осадка. Выделены фракции:

Фр. I, т. кип. 200—230° (14 *мм*); 5,25 *г*
Фр. II, т. кип. 230—240° (14 *мм*); 8,0 *г*
Фр. III, т. кип. 240—250° (14 *мм*); 2,25 *г*
Остаток 5,5 *г*

Фракция I частично закристаллизовалась; кристаллы отделены от масла (1,75 *г* т. пл. 68—75°) и перекристаллизованы из метилового спирта. Получено 0,9 *г* вещества с т. пл. 87—91°. При добавлении этилового эфира к фракции II, представляющей собой вязкое масло, выделен еще 1 *г* вещества с т. пл. 87—91°. После кристаллизации вещества с т. пл. 87—91° из метилового спирта получены белые пластинки с т. пл. 92—92,5°, представляющие собой 4-метил-1,5-дифенилгексатриен-1,3,5 (III). Вещество хорошо растворимо в органических растворителях.

Найдено %: C 92,57; 92,65; H 7,52; 7,46
$C_{19}H_{18}$. Вычислено %: C 92,68; H 7,32

При повторной перегонке фракции II (после отделения углеводорода с т. пл. 92,5°) выделено 1,5 *г* светложелтой жидкости с т. кип. 170—173° (3 *мм*), n_D^{18} 1,6243, представляющей собой, согласно данным анализа, 4-метил-1,5 дифенилгексатриен-1,3,5 (IV)

Найдено %: C 92,51; 92,55; H 7,48; 7,45
$C_{19}H_{18}$. Вычислено %: C 92,68; H 7,32
Найдено: *M* 242; 251
Вычислено: *M* 246, 33

Изомеризация 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,3,5 с т. пл. 92,5°. а) Раствор 0,5 *г* 4-метил-1,5 дифенилгексатриена-1,3,5 с т. пл. 92,5° в уксусном ангидриде (2,5 *мл*) в присутствии безводного ацетата натрия (0,3 *г*) кипятился в течение 15 *ч*. Реакционная масса выливалась в воду, и выделившийся осадок отфильтровывался. Осадок (0,43 *г*, т. пл. 142—

167°) кристаллизовался из смеси этилового спирта и бензола, а затем из ледяной уксусной кислоты, как указано выше. Получены 4-метил-1,5-дифенилгексатриен-1,3,5 с т. пл. 196—200° (смешанная проба с ранее полученным углеводородом (I) не давала депрессии температуры плавления) и 4-метил-1,5-дифенилгексатриен-1,3,5 с. т. пл. 181—185° (смешанная проба с углеводородом (I) не давала депрессии температуры плавления).

б) Такое же превращение 4-метил-1,5-дифенил гексатриена-1,3,5 с т. пл. 92,5° в два изомерных углеводорода происходит и при нагревании его при 150—155° в течение 4 *ч*.

4-Метил-1-фенил-5-(α-нафтил)гексатриен-1,3,5. К эфирному раствору α-нафтиллития, полученному из 19 *г* α-бромнафталина и 1,28 *г* лития, в течение 40 *мин* прибавлялся эфирный раствор 14,9 *г* (0,08 *мол*) 3-метил-6-фенилгексадиен-1,3-она-2. Реакционная масса кипятилась в течение 4 *ч* и на следующий день разлагалась водой. После обычной обработки и отгонки эфира получено темнокоричневое вязкое масло (23,5 *г*), из которого с водяным паром отгонялся нафталин, а остаток, представляющий собой твердую смолу, экстрагировался горячим этиловым спиртом. При охлаждении спиртового раствора выкристаллизовался перилен (0,1 *г* с т. пл. 272—275°). После удаления спирта оставшийся твердый смолообразный осадок (13,6 *г*) дегидратировался с уксусным ангидридом в описанных выше условиях. Получено 12,8 *г* темного порошкообразного осадка (т. пл. 60—105°), при кристаллизации которого из смеси равных частей этилового спирта и этилацетата выделено 2,9 *г* белых кристаллов с т. пл. 219—225°, выход 12% от теорет. После кристаллизации из этилацетата, а затем из смеси бензола с этиловым спиртом 4-метил-1-фенил-5-(α-нафтил)гексатриен-1,3,5 представлял собой очень мелкие белые кристаллы с т. пл. 230—231°

Найдено %: C 93,21; 93,23; H 6,79; 6,83
$C_{23}H_{20}$. Вычислено %: C 93,20; H 6,80

3-Метил-6-фенил-6-флуоренилгексен-3-он-2. К эфирному раствору флуорениллития, полученному из 12,8 *г* (0,077 *мол*) флуорена и фениллития, в течение 45 *мин* прибавлялся эфирный раствор 13 *г* (0,07 *мол*) 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-она-2. Реакционная смесь кипятилась 2 *ч* и на следующий день разлагалась водой. После обычной обработки и отгонки эфира осталось красное масло (27,5 *г*), при добавлении к которому метилового спирта выпал кристаллический осадок. Получено 10,6 *г* кристаллического вещества с т. пл. 98—101°; выход 43% от теорет. После двух кристаллизаций из этилового спирта 3-метил-6-фенил-6-флоуренилгексен-3-он-2 представлял собой белые пластинки с т. пл. 102—103°

Найдено %: C 88,38; 88,42; H 6,83; 6,82
$C_{26}H_{24}O$. Вычислено %: C 88,60; H 6,86

2,4-Динитрофенилгидразон этого кетона получался в спиртовом растворе в присутствии следов концентрированной соляной кислоты и представлял собой оранжево-желтые кристаллы с т. пл. 153—155°

Найдено %: C 72,03; H 5,25; N 10,74
$C_{32}H_{28}N_4O_4$. Вычислено %: C 72,19; H 5,30; N 10,53

Из основного маточного раствора после удаления растворителя, фракционированной разгонки остатка и последующих кристаллизаций были выделены флуорен (3,1 *г*), дифлуоренилэтан (0,65 *г*) т. пл. 242—243°, и углеводород (0,3 *г*) с т. пл. 143—156°, состав которого несколько отличается от 4,5-диметил-1-фенил-6-флуоренилгексатриена-1,3,5.

Найдено %: C 93,99; H 5,85
$C_{26}H_{22}$. Вычислено %: C 93,37; H 6,83

Озонирование 3-метил-6-фенил-6-флуоренилгексен-3-она-2. 5 *г* кетона в 30 *мл* сухого хлороформа озонировались кислородом, содержащим 6% озона, в течение 11 *ч*. После обычной обработки из кислой среды выделено 0,5 *г* уксусной кислоты с т. кип. 115—118°. Из нейтральных продуктов озонирования (4 *г*), представляющих собой желтое вязкое масло, получен 2,4-динитрофенилгидразон 3-фенил-3-флуоренилпропионового альдегида, который после нескольких кристаллизаций из ледяной уксусной кислоты имел т. пл. 225—227°,

Найдено %: C 69,56; H 4,61; N 11,65
$C_{28}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: C 70,28; H 4,63; N 11,71

и 2,4-динитрофенилгидразон флуоренона с т. пл. 290°, смешанная проба которого с синтезированным образцом 2,4-динитрофенилгидразона флуоренона не давала депрессии температуры плавления.

ВЫВОДЫ

1. Фениллитий и α-нафтиллитий присоединяются к 3-метил-6-фенилгексадиен-3,5-ону-2 в положения-1,2, давая соответствующие карбинолы и далее арилгексатриены, тогда как флуорениллитий присоединяется к тому же кетону в 1,6-положение, образуя непредельный кетон 3-метил-6-фенил-6-флуоренилгексен-5-он-2.

2. При дегидратации 3-метил-2,6-дифенилгексадиен-3,5-ола-2 получаются четыре стереоизомера 4-метил-1,5-дифенилгексатриена-1,35.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Halmssler, C. Brugger, Ber. **77B**, 152 (1944).
2. F. Straus, Ann. **342**, 262 (1905).
3. J. H. Pinckard, B. Wille, L. Zechmeister, J. Am. Chem. Soc. **70**, 1938 (1948).
4. K. Lunde, L. Zechmeister, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2308 (1954).
5. C. P. Koelsch, H. J. Richter, J. Org. Chem. 473 (1938).
6. S. H. Tucker, M. Whalley, J. Chem. Soc. **1948**, 50.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

А. Ф. ПЛАТЭ, Н. А. БЕЛИКОВА и Ю. П. ЕГОРОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫХ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ С АТОМОМ КРЕМНИЯ В ЦИКЛЕ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ранее нами было показано [1], что концентрированная серная кислота количественно расщепляет цикл в пятичленных кремнеуглеводородах с одним атомом кремния в цикле по связи Si — C. После обработки водой образующегося сначала сульфопроизводного получается дисилоксан с вы-

$$(CH_2)_4SiR_2 \xrightarrow{H_2SO_4} \left[R_2Si(C_4H_9)OSO_3H \right] \xrightarrow{H_2O} C_4H_9-SiR_2-O-SiR_2-C_4H_9,$$

где $R = CH_3$ и C_2H_5

ходом 94%. Отщепления метильной или, соответственно, этильной группы при этом не происходит. В настоящей работе мы показали, что эта реакция может быть распространена на другие циклические системы с атомом кремния в цикле, а именно на ди-(тетраметилен)силан (I) — спиран с двумя пятичленными кольцами, и на шестичленный кремнеуглеводород — диметилпентаметиленсилан (II).

В случае спирана (I) реакция протекает так же легко, как и для других кремнеуглеводородов с пятичленным циклом, но в тех же условиях при этом расщепляется только одно кольцо и с выходом 90% получается дибутилди-(тетраметилен)дисилоксан (III).

$$\underset{(I)}{(CH_2)_4Si(CH_2)_4} \xrightarrow{H_2SO_4} \left[(CH_2)_4Si(C_4H_9)OSO_3H \right] \xrightarrow{H_2O} \underset{(III)}{(CH_2)_4Si(C_4H_9)-O-Si(C_4H_9)(CH_2)_4}$$

Бóльшая устойчивость пятичленного кольца в образовавшемся сульфопроизводном объясняется, повидимому, наличием связи Si—O, стабилизирующей связь Si—C в цикле. Однако в более жестких условиях раскрывается также и это кольцо, что было показано на примере полученного нами ранее диэтилди-(тетраметилен)дисилоксана (IV). При применении десятикратного избытка серной кислоты против употребленного ранее и более длительной обработки после разложения водой из этого дисилоксана был получен новый, циклический силоксан — симм.тетраэтилтетрабутилциклотетрасилоксан (V).

$$\underset{(IV)}{(CH_2)_4Si(C_2H_5)-O-Si(C_2H_5)(CH_2)_4} \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} \underset{(V)}{\left[(C_4H_9)(C_2H_5)SiO \right]_4}$$

Таким образом, пятичленные кремнеуглеводороды с атомом Si в цикле, как это показано нами на пяти примерах, при взаимодействии с H_2SO_4 количественно расщепляют цикл по связи Si — C.

Шестичленный кремнеуглеводород — диметилпентаметиленсилан (II), который был получен с выходом 26,7% по реакции:

$$Br(CH_2)_5Br + Mg + (CH_3)_2SiCl_2 \longrightarrow \text{(цикло-}(CH_2)_5\text{)}Si(CH_3)_2 \; (II)$$

иначе реагирует с концентрированной серной кислотой. Реакция протекает по двум направлениям: с расщеплением шестичленного кольца по связи Si — C и с отщеплением метильной группы от атома кремния. При этом обе реакции идут с одинаковой скоростью, о чем можно судить по количеству выделившегося метана. Однако скорость взаимодействия шестичленного цикла с H_2SO_4 примерно в 20 раз меньше, чем в случае пятичленных циклов, что свидетельствует о большей устойчивости шестичленного цикла, содержащего атом Si, в данных условиях.

Новая интересная реакция отщепления метильной группы от атома Si при взаимодействии с H_2SO_4 известна для кремнеорганических соединений, содержащих функциональную группу [типа $(CH_3)_3\,Si(CH_2)_nX$] [2], но не была известна для алифатических кремнеуглеводородов.

Таким образом, в результате расщепления серной кислотой получается смесь равных количеств двух сульфопроизводных, которые при обработке

$$\text{(II)} \longrightarrow \left[(CH_3)_2Si(C_5H_{11})OSO_3H\right] + \left[\text{(цикло-}(CH_2)_5\text{)}Si(CH_3)OSO_3H\right] + CH_4 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow C_5H_{11}-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-C_5H_{11}\;(VI) + \text{(цикло-}(CH_2)_5\text{)}Si(CH_3)-O-Si(CH_3)\text{(цикло-}(CH_2)_5\text{)}\;(VII) + C_5H_{11}-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)\text{(цикло-}(CH_2)_5\text{)}\;(VIII)$$

водой могут дать три различных силоксана (VI), (VII) и (VIII). Разделить эту смесь на компоненты не удалось ввиду близости температур кипения этих силоксанов. Хроматографирование на силикагеле также не привело к разделению. Из могущих образоваться при этой реакции силоксанов описан лишь силоксан (VII) [3]. Чтобы определить состав полученной смеси, мы специально синтезировали силоксан (VI). Из сопоставления физических констант этих силоксанов (VI) и (VII), молекулярной рефракции, а также из определения молекулярного веса, анализа и на основании измерения количества выделившегося при реакции метана можно предположить, что все три возможных силоксана находятся в реакционной смеси, причем содержание групп

$$C_5H_{11}-Si(CH_3)_2-O- \quad \text{и} \quad \text{(цикло-}(CH_2)_5\text{)}Si(CH_3)-O-$$

в этой смеси равно.

Для подтверждения данных о составе смеси мы также воспользовались спектрами комбинационного рассеяния света, полученными с одной стороны, для смеси дисилоксанов, а с другой стороны — отдельно для диметилпентаметиленсилана (II) и симм. тетраметилди-н.амилдисилоксана (VI).

Сопоставление литературных данных по спектрам комбинационного рассеяния показывает, что силаны строения $(CH_3)_3SiR$, $(CH_3)_2SiR_1R$ (R — алифатич.) характеризуются рядом устойчивых частот, расположенных в областях: 680—705; 830—840; 1250—1262; 1410—1415; ~2900 и ~2960 *см*$^{-1}$, относимых к колебаниям в группах CH_3 у атома Si [4, 5]. Из спектров силана (II) и силоксана (VI), приводимых ниже, можно

видеть присутствие этих частот — в силане (II) — 694, 833, 1251, 1408, 2900, 2965 $см^{-1}$, в силоксане (VI) — 705, 838, 1268, 1410, 2904 и 2965 $см^{-1}$. Оказывается, что характеристическими частотами обладают и другие алифатические радикалы, присоединенные к атому Si — C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9; C_5H_{11}, причем наиболее характерными для них являются четыре частоты, смещающиеся по определенной закономерности с удлинением цепи [5]. Так в C_2H_5 (у Si) всегда наблюдаются частоты: 972—978; 1010—1020; 1230—1240 и 1460—1470 $см^{-1}$, из которых первые две относятся к валентным колебаниям ν(C — C) и последние — к деформационным δ(C—H). При переходе к C_3H_7 первые две повышаются до ~1030 и ~1067 $см^{-1}$, а вторые понижаются до 1200 и 1455 $см^{-1}$. С удлинением цепи этот процесс продолжается до 1050, 1080 и 1192, 1445 $см^{-1}$ в C_4H_9 и ~1070, ~1100 и 1185, 1440 $см^{-1}$ в C_5H_{11}. Действительно в спектре силоксана (VI) можно видеть наличие последней совокупности частот: 1070, 1102, 1186 и 1443 $см^{-1}$.

Необходимо отметить, что в спектре комбинационного рассеяния силана (I) обнаруживается тот же набор частот (854, 946, 1026, 1156 и 1200 $см^{-1}$), который был указан нами в работе [6], как характеризующий пятичленный цикл с атомом Si; в силане (I) интенсивность этих частот почти вдвое выше. В спектре силана (II) наряду с частотами групп CH_3 у Si наблюдаются три интенсивные и узкие линии — 794, 908 и 1006 $см^{-1}$, своим видом резко выделяющиеся среди других линий спектра.

По аналогии с нафтенами, которым свойственно наличие 3—4 четких и интенсивных линий в этой области частот, например в спектре 1,1-диметилциклогексана (706, 828, 1028 $см^{-1}$), этилциклогексана (754, 795, 1034 $см^{-1}$), мы полагаем, что отмеченные частоты характеризуют шестичленное кольцо с атомом Si в кольце.

Обращаясь к спектру изучаемой смеси, мы в первую очередь замечаем присутствие трех интенсивных и резких линий, по положению совпадающих с частотами, отмеченными в шестичленном цикле с Si, а именно 800, 909 и 1007 $см^{-1}$, причем их относительная интенсивность такая же, как в силане (II). В согласии с этим и в области C — H колебаний, мы имеем совокупность пяти линий 2846, 2872, 2906, 2930 и 2960 $см^{-1}$, из которых наиболее интенсивной является линия 2906, интенсивными линиями будут линии 2846 и 2960, при менее интенсивных линиях 2872 и 2930 $см^{-1}$, причем характер распределения интенсивностей тот же, что в силане (II). Это дает нам основание подтвердить существование в смеси группы

Si ⟨ CH_3

Кроме того, в спектре можно видеть (частоты н. амильной группы: 1070, 1100, 1187 и ~1451 $см^{-1}$ (последняя линия широкая) и частоты группы CH_3: 686, 846, 1256, 1406 (широкая), (частоты 2900 и 2960 $см^{-1}$ обсуждены выше). Отмеченные факты также позволяют судить о наличии в смеси соединения с группировкой

$$n\text{-}C_5H_{11} - Si(CH_3)_2 -$$

Таким образом, данные спектрального анализа подтверждают результаты физико-химического исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во всех опытах применялась серная кислота с удельным весом 1,830.

Ди-(тетраметилен) силан (I). Получен по прописи Веста [3], исходя из 60,5 *г* 1,4-дибромбутана, 9,0 Li и 35,8 *г* дихлортетраметиленсилана.

Спиран очищен перегонкой над Na и хроматографированием на силикагеле. Выход 26,6% от теорет.; т. кип. 173—174° (750 *мм*): n_D^{20} 1,4863; d_4^{20} 0,9043; т. пл. —52°; найдено *MR* 44,56; вычислено для C_8SiH_{16} *MR* 44,54. Литературные данные [3]: т. кип. 178,5° (760 *мм*); n_D^{25} 1,4860; d_4^{25} 0,899; т. пл. $< -70°$.

Взаимодействие ди-(тетраметилен) силана (I) с H_2SO_4. 4,3 *г* (0,03 *мол*) спирана (I) взбалтывались с 11,7 *г* (0,12 *мол*) H_2SO_4 в течение 6 *ч* при комнатной температуре. Смесь обрабатывалась водой, верхний слой отделялся, промывался водой и содой и сушился $CaCl_2$. Получено 4,0 *г* дибутилди-(тетраметилен) дисилоксана (II) (выход 90%), т. кип. 293,5—294,0° (751 *мм*); n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 0,9125; найдено *M* (криоскопически в бензоле) 288,2; 295,3, вычислено *M* 298,55, найдено *MR* 90,78; вычислено для $C_{16}Si_2H_{34}O$ *MR* 90,96.

Найдено %: C 64,19; 64,07; H 11,64; 11,54; Si 18,84; 18,41
$C_{16}Si_2H_{34}O$. Вычислено %: C 64,36; H 11,48; Si 18,80

Взаимодействие диэтилди-(тетраметилен) дисилоксана (IV) с H_2SO_4. 2,8 *г* (0,011 *мол*) силоксана (IV) (полученного по способу [6], с т. кип. 140,5—141,0° (34 *мм*); n_D^{20} 1,4641; d_4^{20} 0,9280) взбалтывались с 25,5 *г* (0,25 *мол*) H_2SO_4 при комнатной температуре в течение 10 *ч*. Смесь разбавлялась водой, верхний слой отделялся и снова взбалтывался с 16,5 *г* H_2SO_4 в течение 10 *ч*. Смесь разбавлялась водой, верхний слой промывался водой и содой и сушился $CaCl_2$. Получено 1,8 *г* (выход 60%) тетраэтилтетрабутилциклотетрасилоксана (V) с т. кип. 194—196° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4422; d_4^{20} 0,9286; найдено *M* (криоскопически в бензоле) 506,4; 528,3; вычислено *M* 520,93; найдено *MR* 148,50; вычислено для $C_{24}Si_4H_{56}O_4$ *MR* 148,64.

Найдено %: C 55,53; 55,27; H 10,79; 10,79; Si 20,99; 21,29
$C_{24}Si_4H_{56}O_4$. Вычислено %: C 55,33; H 10,83; Si 21,54

Диметилпентаметиленсилан (II). К 37 *г* (1,5 *г-атом*) Mg в 150 *мл* эфира добавлено 161 *г* (0,7 *мол*) 1,5-дибромпентана в 500 *мл* эфира. Смесь кипятилась 2 *ч* и после охлаждения при 5° прилито сразу 90 *г* (0,7 *мол*) диметилдихлорсилана в 1 *л* эфира. Смесь кипятилась 15 *ч*, после чего осадок разложен водой; эфирный слой отделен, а водный 2 раза экстрагирован эфиром. Объединенные эфирные растворы высушены $CaCl_2$. После отгонки эфира остаток перегнан; т. кип. 125—136°. После перегонки на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок над металлическим натрием и хроматографирования на силикагеле диметилпентаметиленсилан имел следующие свойства: т. кип. 131,2—131,3° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4428; d_4^{20} 0,8111; найдено *MR* 41,92; вычислено для C_7SiH_{16} *MR* 42,04; выход 23,9 *г* (26,7% теорет.).

Литературные данные [7]: т. кип. 133—134° (752,9 *мм*); n_D^{20} 1,43940; d_4^{20} 0,8039 [3]; т. кип. 133°; n_D^{25} 1,4380; d_4^{25} 0,798.

Симм. тетраметилди-н.амилдисилоксан (VI). Реакцией Гриньяра — Вюрца, исходя из 1,0 *мол* диметилдихлорсилана и 1,0 *мол* n-$C_5H_{11}MgBr$, получен диметил-н.амилхлорсилан с выходом 50% от теорет.; т. кип. 166—168°. При встряхивании 20 *г* (0,12 *мол*) последнего сперва с 50 *мл* воды в течение 10 *мин*, а затем с разбавленной H_2SO_4 получен тетраметилди-н.амилдисилоксан; выход 13 *г* (77% от теорет.); т. кип. 249,0—249,5° (758 *мм*); n_D^{20} 1,4226; d_4^{20} 0,8128; найдено *MR* 85,94; вычислено для $C_{14}Si_2H_{34}O$ *MR* 85,96.

Найдено %: C 60,96; 61,02; H 12,69; 12,51; Si 20,58; 20,41
$C_{14}Si_2H_{34}O$. Вычислено %: C 61,25; H 12,48; Si 20,44

Взаимодействие диметилпентаметиленсилана (II) с H_2SO_4. 4,7 *г* (0,036 *мол*) силана (II) и 10,0 *г* (0,094 *мол*) H_2SO_4 взбалтывались при комнатной температуре в течение 13,5 *ч*. При этом выделилось 425 *мл* газа (0°,760 *мм*), по анализу оказавшегося чистым метаном. Образовавшийся густой раствор обрабатывался водой, верхний слой промывался водой и содой и сушился $CaCl_2$. Опыт повторен 3 раза. Всего получено 12,0 *г* смеси дисилоксанов (выход 85%) с т. кип. 245—252°; n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0,8681; получено *M* (криоскопически в бензоле) 257,0; 249,5; найдено *MR* 78,95; вычислено для $C_{14}Si_2H_{34}O$ *MR* 85,96; для $C_{12}Si_2H_{26}O$ — 73,87; для $C_{13}Si_2H_{30}O$ — 79,20; вычислен соответственно *M* 274,53; 242,18; 258,49.

Найдено %: C 60,11; 60,05; H 11,43; 11,65; Si 21,68; 21,52

$C_{14}Si_2H_{34}O$ (VI). Вычислено %: C 61,25; H 12,48; Si 20,44

$C_{12}Si_2H_{26}O$ (VII). Вычислено %: C 59,47; H 10,82; Si 23,17

$C_{13}Si_2H_{30}O$ (VIII). Вычислено %: C 60,39; H 11,69; Si 21,71

Литературные данные для диметилди-(пентаметилен)дисилоксана (VI) [3]; т. кип. 253°; n_D^{25} 1,4640; d_4^{25} 0,927.

Спектры комбинационного рассеяния света (в *см*$^{-1}$) в скобках интенсивности по визуальной оценке. Для диметилпентаметиленсилана и ди-(тетраметилен)силана интенсивность приводится в шкале, в которой интенсивность линии 802 *см*$^{-1}$ циклогексана принята за 250 единиц.

Ди-(тетраметиленсилан) (I) $\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 242(15), 305(60), 591(25), 618(55), 668(15), 726(10), 757(5), 782(5), 854(60), 946(30), 1026(35), 1068(12), 1156(20), 1200(7), 1254(25), 1340(5), 1414(25), 1457(35), 2854(120), 2870(35), 2895(135), 2945(275).

Диметилпентаметиленсилан (II) $\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 105 (15 фон), 146(30), 203(70), 238(18), 253(15), 334(25 р), 371(10), 482(10), 585(200), 632(5), 663(2), 694(15), 724(15), 741(5), 794(40р), 833(3ш), 908(30), 950(3), 990(8), 1006(40р), 1037(2), 1080(12), 1098(10), 1134(15ш), 1180(18), 1193(15), 1251(15), 1268(12), 1291(15), 1333(7), 1408(25), 1445(25), 1460(10), 2846(75), 2874(20), 2900(125ш), 2928(15), 2965(50).

Симм.тетраметилди-н.амилдисилоксан (VI) $\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 170(2ш), 200(4ш), 479(1), 540(6ш), 652(5), 682(5), 705(3), 763(1), 767(1), 838(0), 895(4), 922(1), 956(4), 1026(3), 1070(3ш), 1102(43а), 1135(4ш), 1186(6ш), 1245(4), 1262(1), 1304(6), 1336(1), 1380(1), 1410(5), 1443(7), 1456(5), 2858(5ш), 2882(5ш), 2904(10), 2965(10р).

Смесь (VI), (VII) и (VIII) $\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 184(4ш), 204(4ш), 378(5), 481(1), 520(3), 556(6ш), 658(4ш), 686(2), 717(4ш), 750(1), 767(0), 800(6р), 846(0), 878(2), 896(2), 909(6р), 956(2), 1007 (6р), 1042(3), 1070(4ш), 1100(4ш), 1135(3ш), 1187(4), 1204(4), 1256(4), 1275(1), 1304(5ш), 1336(3ш), 1406(6ш), 1451(6ш), 2846(10), 2872(5), 2906(10ш), 2930(5), 2960(7).

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы ди-(тетраметилен)силан, диметилпентаметиленсилан и симм. тетраметилди- н.амилдисилоксан.

2. На примере ди-(тетраметилен)силана и диэтил-ди-(тетраметилен)-дисилоксана показано, что пятичленные кремнеуглеводороды (или их производные) при взаимодействии с концентрированной H_2SO_4 претерпевают количественное расщепление связи Si—C в цикле.

3. На примере диметилпентаметиленсилана показано, что взаимодействие шестичленных кремнеуглеводородов с концентрированной H_2SO_4 протекает по двум направлениям: с расщеплением связи Si—C в цикле и с отрывом метильной группы от атома кремния.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова и Ю. П. Егоров, ДАН 102, № 6, 1109 (1955).
2. L. H. Sommer, N. S. Marans, J. Am. Chem. Soc. 73, 882 (1951); L. H. Sommer, C. A. 48, 8252 (1954); C. A. 47, 145 (1952).
3. R. West, J. Am. Chem. Soc. 76, 6012 (1954).
4. D. H. Rank, B. D. Saksena, E. R. Shull., Disc. Faraday Soc. N 9, 187 (1950).
5. Ю. П. Егоров и П. А. Бажулин, ДАН, 88, 647 (1950).
6. А. Ф. Платэ, Н. А. Момма и Ю. П. Егоров, ДАН 97, 847 (1954).
7. A. Bygden, Ber. 48, 1236 (1915).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 13. СИНТЕЗ И СТЕРЕОХИМИЯ ИЗОМЕРНЫХ ДЕКАЛИН-1,2-ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Как показано в предыдущем сообщении [1], гидрирование изомерных аддуктов 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом (III) и (IV) проходит пространственно избирательно, при этом водород присоединяется по двойной связи только с менее экранированной стороны (противоположной от карбоксилов), что дает возможность легко и почти с количественным выходом получать изомерные цис-син-цис- и транс-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновые кислоты (I) и (II):

COOH, COOH (III) —H_2→ COOH, COOH (I) т. пл. 212°; COOH, COOH (II) т. пл. 153° ←H_2— COOH, COOH (IV)

Пространственная неравноценность карбоксильных групп в изомерных Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислотах (III) и (IV) дала возможность получить отвечающие им четыре изомерных полуэфира [2], гидрирование которых также идет пространственно изобирательно со стороны, противоположной от карбоксилов, и приводит к четырем изомерным предельным полуэфирам (V) (IX), (XIII) и (XVII). Эти полуэфиры послужили нам исходными соединениями при получении новых пространственных изомеров декалин-1,2-дикарбоновых кислот.

Для этой цели была использована реакция изомеризации указанных полуэфиров метилатом натрия, которая происходит, как известно, по этерифицированному карбоксилу и приводит к дикарбоновым кислотам с транс-расположением карбоксильных групп.

COOH, COOH (VI) т. пл. 218° ←CH_3ONa— $COOCH_3$, COOH (V) т. пл. 144°; COOH, $COOCH_3$ (IX) т. пл. 121° —CH_3ONa→ COOH, COOH (X) т. пл. 203°

(VI) —CH_2N_2→ (VIII); (VI) —CH_3COCl→ (VII); (VII) —NaOH→ (VI); (X) —CH_3COCl→ (XI); (XI) —NaOH→ (X); (X) —CH_2N_2→ (XII)

$COOCH_3$, $COOCH_3$ (VIII) т. пл. 73°; CO–O–CO (VII) т. пл. 76°; CO–O–CO (XI) т. пл. 138°; $COOCH_3$, $COOCH_3$ (XII) т. пл. 44°

Оказалось, что цис-син-цис-полуэфир (V) с этерифицированным карбоксилом при C_2 очень легко изомеризуется метилатом натрия и почти количественно превращается при этом в цис-син-транс-декалин-1,2-дикар-

боновую кислоту (VI), легко образующую соответствующие цис-син-транс-ангидрид (VII) и кристаллический цис-син-транс-диэфир (VIII).

Изомерный цис-син-цис-полуэфир (IX), в результате аналогичной изомеризации по карбоксильной группе при C_1, количественно образует цис-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (X), дающую цис-анти-транс-ангидрид (XI) и цис-анти-транс-диэфир (XII). Цис-анти-транс-кислота (X) легко получается также и при изомеризации метилатом натрия цис-син-цис-диэфира (XXVII).

Изомерные полуэфиры транс-анти-цис-ряда (XIII) и (XVII) были также подвергнуты изомеризации метилатом натрия. Оказалось, однако, что в этих условиях изомеризуется только транс-анти-цис-полуэфира (XIII) с этирифицированным карбоксилом при C_2, образуя с хорошим выходом транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (XIV), дающую транс-ангидрид (XV) и транс-диэфир (XVI).

Изомерный транс-анти-цис-полуэфир (XVII) с этерифицированным карбоксилом при C_1 оказался не способным к изомеризации метилатом натрия и количественно омыляется при этом в исходную транс-анти-цис-кислоту (II).

Еще один пространственный изомер декалин-1,2-дикарбоновой кислоты был получен при изучении термической изомеризации цис-син-цис-ангидрида (XVIII). Оказалось, что этот ангидрид, аналогично изученному ранее ангидриду непредельной кислоты (III) [1], способен термически изо-

меризоваться в более устойчивый цис-анти-цис-ангидрид (XIX). Подобная термическая изомеризация была ранее описана на примере ряда ангидридов моноциклических ортодикарбоновых кислот [3]. Омыление цис-анти-цис-ангидрида (XIX) легко дает цис-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (XX), из которой получен соответствующий диэфир (XXI). Пространственная конфигурация цис-анти-цис-кислоты (XX) была доказана при изучении изомеризации при помощи метилата натрия отвечающих ей изомерных полуэфиров (XXII) и (XXIII). Эти полуэфиры были получены по описанному ранее методу [4] путем присоединения метанола к цис-анти-цис-ангидриду (XIX) и частичного омыления цис-анти-цис-диэфира (XXI).

Оказалось, что эти реакции протекают, как и в случае непредельных кислот (III) и (IV) [2], пространственно избирательно и при действии метанола на ангидрид (XIX) образуется цис-анти-цис-полуэфир (XXII) с этерифицированным карбоксилом при C_2, тогда как частичное омыление диэфира (XXI) дает преимущественно изомерный цис-анти-цис-полуэфир (XXIII) с этерифицированным карбоксилом при C_1. Строение полуэфира (XXII) доказано путем наращивания углеродной цепи по Арндту-Эйстерту в декалил-2-карбокси-1-уксусную кислоту (XXIV) и дегидрирования последней в 1-метилнафталин. Строение изомерного полуэфира (XXIII) доказано тем, что при омылении он превращается в исходную цис-анти-цис-кислоту (XX).

При кипячении с метилатом натрия полуэфир (XXII), в результате изомеризации по этерифицированному карбоксилу при C_2, дает цис-анти-транс-кислоту (X), полученную выше из цис-син-цис-полуэфира (IX). Эта же кислота (X) легко получается и при изомеризации диэфира (XXI). В противоположность им полуэфир (XXIII) с карбометоксильной группой при C_1 образует в этих условиях цис-син-транс-кислоту (VI), идентичную с полученной ранее при изомеризации цис-син-цис-полуэфира (V). Не трудно видеть, что подобные превращения могут иметь место только в том единственном случае, если кислота (XX) имеет цис-анти-цис-конфигурацию.

С целью синтеза других возможных изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты нами было изучено гидрирование описанных ранее [2] изомерных син-транс- и анти-транс- Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновых кислот (XXV) и (XXVI). Однако оказалось, что из этих кислот только син-транс-кислота (XXV) гидрируется избирательно и дает с хорошим выходом описанную выше цис-син-транс-декалин-1,2-дикарбоновую кислоту (VI).

COOH, COOH (XXV) т. пл. 216° —$H_2(Pt)$→ COOH, COOH (VI) т. пл. 218°

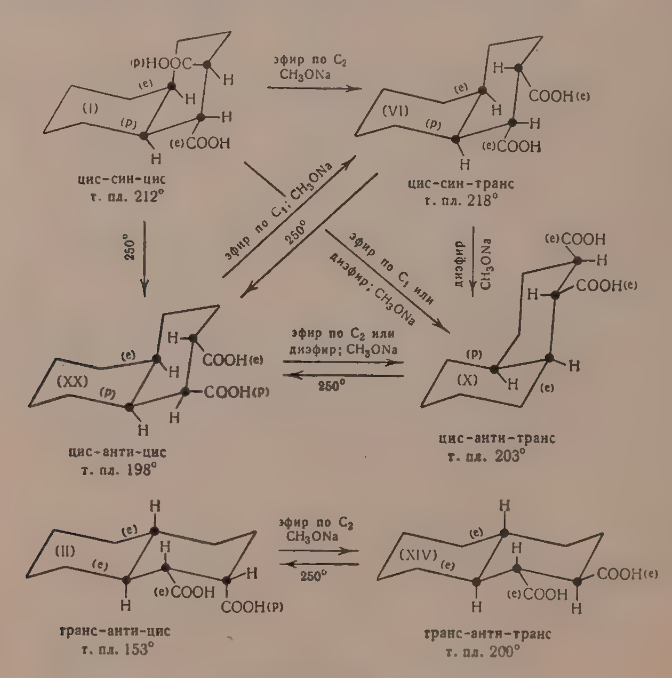
COOH, COOH (XXVI) т. пл. 196° —$H_2(Pt)$, ~30%→ COOH, COOH (X) т. пл. 203°

Анти-транс-кислота (XXVI) при гидрировании дает уже смесь предельных кислот, из которой путем дробной кристаллизации была выделена в небольшом количестве только цис-анти-транс-кислота (X). Эти данные строго соответствуют молекулярным моделям [2], из которых следует, что в кислоте (XXV) имеет место экранирующее влияние карбоксильных групп, тогда как в кислоте (XXVI) такое экранирование отсутствует.

Таким образом, нами были получены шесть (из восьми теоретически возможных) изомеров декалин-1,2-дикарбоновой кислоты, четыре из ко-

торых (I), (VI), (X) и (XX) относятся к ряду цис-декалина, а два других (II) и (XIV) — к ряду транс-декалина. Получение этих изомеров путем стереоспецифических взаимных превращений не оставляет сомнений в правильности выбранных для них конфигураций. Кроме того, пространственное строение транс-анти-цис- и транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновых кислот (II) и (XIV) недавно было нами строго доказано специальным их синтезом через декалин-4-кето-1,2-дикарбоновую кислоту [5].

Рассмотрение молекулярных моделей изомерных декалин-1,2-дикарбоновых кислот, равно как изучение термических превращений этих кислот и изомеризация отвечающих им эфиров под влиянием метилата натрия, также подтверждает все данные о их пространственной конфигурации. Как следует из моделей, изомеризация метилатом натрия цис-син-цис-кислоты (I) [в виде полуэфира (V)] по полюсному карбоксилу при C_2 и аналогичная изомеризация цис-анти-цис-кислоты (XX) [в виде полуэфира (XXIII)] по полюсному карбоксилу при C_1 легко приводят к одной и той же цис-син-транс-кислоте (VI) с диэкваториальным (транс) расположением карбоксилов. Подобным же образом транс-анти-цис-кислота (II) [в виде полуэфира (XIII)] при изомеризации по полюсному карбоксилу при C_2 легко превращается в транс-анти-транс-кислоту (XIV), имеющую также диэкваториальное (транс) расположение карбоксилов.



(е) — экваториальное расположение заместителя;
(р) — полюсное расположение заместителя

Иначе идет изомеризация метилатом натрия полуэфиров (IX) и (XXII), отвечающая превращению кислот (I) и (XX) по экваториальным карбоксилам при C_1 и C_2. В этом случае изомеризация должна приводить к неустойчивой кислоте с диполюсным (р—р) расположением карбоксильных групп, которая благодаря подвижности цис-декалиновой системы самопроизвольно перестраивается в устойчивую цис-анти-транс-кислоту (X) с диэкваториальным (транс) расположением карбоксильных групп. Подобная же перестройка циклов имеет место и в случае диэфиров

(XXVII) и (XXI) [отвечающих кислотам (I) и (XX)], которые превращаются при изомеризации метилатом натрия не в цис-син-транс-кислоту (VI), а дают устойчивую цис-анти-транс-кислоту (X).

Таким образом, изомеризация диэфиров (XXVII) и (XXI) происходит, повидимому, по экваториальным карбоксилам с последующей перестройкой циклов в более устойчивую цис-анти-транс-конфигурацию.

Аналогичным путем транс-диэфир (XIII), отвечающий цис-син-транс-кислоте (VI), в условиях изомеризации метилатом натрия также частично превращается в цис-анти-транс-кислоту (X). Подобной перестройки циклов не может быть в устойчивой транс-декалиновой системе, благодаря чему изомеризация транс-анти-цис-кислоты (II) по карбоксилу при C_1 не имеет места и полуэфир (XVII) в этих условиях только омыляется в исходную кислоту (II).

Изучение термических превращений показало, что из четырех кислот цис-декалинового ряда наиболее термически устойчивой является цис-анти-цис-кислота (XX), в ангидрид которой (XIX) превращаются при нагревании (250°) остальные три изомерные кислоты цис-декалинового ряда (I), (VI) и (X). Аналогичным образом, транс-анти-транс-кислота (XIV) при нагревании (250°) легко изомеризуется в ангидрид транс-анти-цис-кислоты (II). Все эти данные о взаимных превращениях полученных нами шести изомерных декалин-1,2-дикарбоновых кислот полностью соответствуют установленным ранее фактам большей устойчивости анти-конфигурации при C_1—C_9 [6] и большей термической устойчивости цис-конфигурации пятичленного ангидридного кольца [7].

При изучении частичного омыления изомерных диэфиров (XXVII) и (XXVIII) были получены некоторые дополнительные данные о стереохимии изомерных кислот цис-декалинового ряда. Оказалось, что оба эти диэфира при омылении одним молем едкого кали в значительной степени изомеризуются, давая кристаллические полуэфиры (XXIX) и (XXX) с транс-расположением карбоксильных групп, пространственная конфигурация которых была доказана превращением их при помощи метилата натрия в описанные выше диэфиры (XII) и (XVI).

$COOCH_3$, $COOCH_3$ (XXVII) → 1 моль KOH → $COOH$, $COOCH_3$ (XXIX) т. пл. 166° → CH_2N_2 → $COOCH_3$, $COOCH_3$ (XII) т. пл. 44°

(XXIX) → CH_2COOH, $COOH$ (XXXI) т. пл. 199°

$COOCH_3$, $COOCH_3$ (XXVIII) → 1 моль KOH → $COOH$, $COOCH_3$ (XXX) т. пл. 125° → CH_2N_2 → $COOCH_3$, $COOCH_3$ (XVI) т. пл. 53°

(XXX) → CH_2COOH, $COOH$ (XXXII) т. пл. 222°

При наращивании углеродной цепи по Арндту-Эйстерту из полуэфиров (XXIX) и (XXX) были получены изомерные декалин-1-карбокси-2-уксусные кислоты (XXXI) и (XXXII), дегидрирование которых дало 2-метилнафталин. Этим было доказано, что в обоих транс-полуэфирах (XXIX) и (XXX) имеется одна и та же этерифицированная группа при C_1 и, следовательно, даже в мягких условиях (1 *мол* едкого кали) имеет место легкая изомеризация цис-син-цис-диэфира (XXVII), приводящая,

в результате перестройки бициклической системы, к цис-анти-транс-конфигурации с диэкваториальным (е—е) расположением карбоксилов. В противоположность этому транс-анти-цис-диэфир (XXVIII) при омылении одним молем едкого кали претерпевает только изомеризацию по полюсному карбоксилу при C_2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цис-син-транс-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (VI). К раствору 5 *г* натрия в 120 *мл* абсолютного метанола прибавляли 2 *г* цис-син-цис-полуэфира (V) с т. пл. 144° [2] и смесь кипятили в течение 15 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 100 *мл* воды, фильтровали и упаривали на водяной бане до густой кашицы. Осадок солей отфильтровывали, промывали абсолютным метанолом, растворяли в 50 *мл* воды, фильтровали и подкисляли соляной кислотой. Получено 1,75 *г* цис-син-транс-кислоты (VI) с т. пл. 213—215°, которая после кристаллизации из ацетона имеет постоянную т. пл. 217—218° (с разложением)

Найдено %: C 63,85; 63,64; H 7,99; 6,91
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,68; H 8,02

Дифенациловый эфир, полученный обычным путем, имеет после кристаллизации из спирта т. пл. 98—99°

Найдено %: C 72,61; 72,92; H 6,56, 6,55
$C_{28}H_{30}O_6$. Вычислено %: C 72,71; H 6,54

Цис-син-транс-ангидрид (VII). Раствор 0,5 *г* цис-син-транс-кислоты (VI) в 5 *мл* хлористого ацетила кипятили 1 *ч*, и летучие продукты отгоняли в вакууме. Жидкий остаток упаривали в вакууме с бензолом, обрабатывали петролейным эфиром и оставляли на ночь при 0°. Кристаллический продукт промывали на фильтре петролейным эфиром и при этом получали 0,4 *г* ангидрида (VII) с т. пл. 70—73°. После двух кристаллизаций из петролейного эфира ангидрид (VII) имеет постоянную т. пл. 75—76°.

Найдено %: C 68,97; 69,17; H 7,67; 7,56
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,21; H 7,74

При омылении цис-син-транс-ангидрида (VII) кипячением с 5%-ным раствором едкого натра получается чистая исходная цис-син-транс-кислота (VI) с т. пл. 215—216°.

Цис-син-транс-диэфир (VIII). 0,7 *г* цис-син-транс-кислоты (VI) обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли, остаток промывали петролейным эфиром. Получено 0,65 *г* (VIII) с т. пл. 63—65°, который после кристаллизации из петролейного эфира имеет т. пл. 72—73°

Найдено %: C 66,23; 66,20; H 8,67; 8,55
$C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 66,12; H 8,72

Цис-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (X). 1,7 *г* цис-син-цис-полуэфира (IX) с т. пл. 121° [2] прибавляли к раствору 4,2 *г* натрия в 100 *мл* абсолютного метанола, кипятили 16 *ч* и метанол отгоняли в вакууме. Остаток растворяли в 30 *мл* воды, упаривали на водяной бане, осадок солей отфильтровывали и промывали метанолом. После растворения в воде и подкисления соляной кислотой получено 1,6 *г* цис-анти-транс-кислоты (X) с т. пл. 196—198°. Кристаллизация из 25%-ного ацетона дает чистую кислоту с т. пл. 202—203°

Найдено %: C 63,74; 63,75; H 8,01; 8,18
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,68; H 8,02

Цис-анти-транс-ангидрид (XI). Раствор 0,5 *г* цис-анти-транс-кислоты (X) в 5 *мл* хлористого ацетила кипятили 40 *мин*, отгоняли в вакууме ле-

тучие продукты, остаток закристаллизовался при обработке петролейным эфиром. Получено 0,4 *г* цис-анти-транс-ангидрида (XI) с т. пл. 135—137°, который после кристаллизации из смеси бензола с эфиром (1 : 2) дает чистый ангидрид с т. пл. 137—138°

Найдено %: C 69,07; 69,17; H 7,57; 7,70
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,21; H 7,74

Омыление 5%-ным раствором едкого натра дает количественно исходную цис-анти-транс-кислоту (X) с т. пл. 201—202°.

Цис-анти-транс-диэфир (XII). Суспензию 1,5 *г* цис-анти-транс-кислоты (X) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли и кристаллический остаток промывали на фильтре петролейным эфиром. Получено 1,3 *г* цис-анти-транс-диэфира (XII) с т. пл. 39—42°, который после кристаллизации из петролейного эфира плавится при 43—44°

Найдено %: C 65,97; 65,72; H 8,70; 8,74
$C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 66,12; H 8,72

Транс-анти-транс-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (XIV). К раствору 6,5 *г* натрия в 220 *мл* абсолютного метанола прибавляли 2,7 *г* транс-анти-цис-полуэфира (XIII) с т. пл. 85° [2], смесь кипятили 17 *ч*, метанол отгоняли в вакууме, остаток растворяли в 60 *мл* воды, фильтровали и упаривали в фарфоровой чашке на водяной бане. Осадок солей отфильтровывали, промывали метанолом, растворяли в 15 *мл* воды и подкисляли соляной кислотой. Получено 2,4 *г* транс-анти-транс-кислоты (XIV) с т. пл. 194—196°, которая после кристаллизации из 25%-ного ацетона плавится при 199—200° и дает резкую депрессию с кислотой (X) (175—190°)

Найдено %: C 63,69; 63,58; H 7,98; 7,92
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,68; H 8,02

Транс-анти-транс-ангидрид (XV). Обычным путем из 0,5 *г* транс-анти-транс-кислоты (XIV) при кипячении с хлористым ацетилом получено 0,43 *г* транс-анти-транс-ангидрида (XV) с т. пл. 113—115°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром плавится при 114—115°

Найдено %: C 68,98; 69,20; H 7,75; 7,54
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,21; H 7,74

Омыление (XV) кипячением с 5%-ной натриевой щелочью количественно дает исходную транс-анти-транс-кислоту (XIV) с т. пл. 198—199°.

Транс-анти-транс-диэфир (XVI). 1 *г* транс-анти-транс-кислоты (XIV) обработан эфирным раствором диазометана и при этом получен 1 *г* транс-анти-транс-диэфира (XVI) с т. пл. 49—51°, который после кристаллизации из петролейного эфира имеет постоянную т. пл. 54—55°

Найдено %: C 66,14; 66,31; H 8,65; 8,75
$C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 66,12; H 8,72

Попытка изомеризации транс-анти-цис-полуэфира (XVII). 2,7 *г* транс-анти-цис-полуэфира (XVII) с т. пл. 103° [2] прибавляли к раствору 6,5 *г* натрия в 220 *мл* абсолютного метанола и смесь кипятили 17 *ч*. Путем обычной обработки получено 2,4 *г* транс-анти-цис-кислоты (II) с т. пл. 145—147°, которая после кристаллизации из 25%-ного ацетона имеет т. пл. 151—153° и не дает депрессии с описанным ранее образцом [2].

Цис-анти-цис-ангидрид (XIX). 17,4 *г* цис-син-цис-ангидрида (XVIII) с т. пл. 76° [2] нагревали в токе азота при 245—255° в течение 1 *ч*, затем еще 10 *мин* при 275° и перегоняли в вакууме. Получено 13,2 *г* цис-анти-цис-ангидрида (XIX) в виде густого масла с т. кип. 195—196° (14 *мм*), которое постепенно закристаллизовывается и имеет т. пл. 46—50°. После кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 5) ангидрид плавится при 59—60°

Найдено %: C 69,04; 69,16; H 7,57; 7,70
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,21; H 7,74

Цис-анти-цис-декалин-1,2-дикарбоновая кислота (XX). Смесь 7,1 *г* цис-анти-цис-ангидрида (XIX) и 80 *мл* 5%-ного раствора едкого натра кипятили 10 *мин* и подкисляли соляной кислотой. Получено 7,5 *г* цис-анти-цис-кислоты (XX) с т. пл. 187—190°, которая после кристаллизации из 70%-ного ацетона плавится при 197—198°

Найдено %: C 63,85; 63,98; H 8,34; 8,24
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,68; H 8,02

Цис-анти-цис-диэфир (XXI). 4,5 *г* цис-анти-цис-кислоты (XX) обрабатывали эфирным раствором диазометана, эфир отгоняли и жидкий остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,6 *г* цис-анти-цис-диэфира (XXI) с т. кип. 131—132° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4874; d_4^{20} 1,1241; найдено *MR* 65,11; вычислено *MR* 65,48

Найдено %: C 66,06; 66,04; H 8,70; 8,86
$C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 66,12; H 8,72

Цис-анти-цис-полуэфир (XXII). Смесь 5,5 *г* цис-анти-цис-ангидрида (XIX) и 25 *мл* абсолютного метанола кипятили в течение 1 *ч*, метанол отгоняли в вакууме и кристаллический остаток промывали на фильтре петролейным эфиром. Получено 4,8 *г* цис-анти-цис-полуэфира (XXII) с т. пл. 86—89°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 3) плавится при 92—93°

Найдено %: C 64,85; 65,04; H 8,28; 8,39
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

При изомеризации метилатом натрия, по описанной выше методике, из 2,1 *г* цис-анти-цис-полуэфира (XXII) получено 1,9 *г* кислоты с т. пл. 193—195°, которая после кристаллизации из 25%-ного ацетона имеет т. пл. 200—202° и не дает депрессии с чистым образцом цис-анти-транс-кислоты (X).

Цис-анти-цис-полуэфир (XXIII). К раствору 0,99 *г* едкого кали в 16 *мл* воды и 50 *мл* метанола прибавляли 4,6 *г* цис-анти-цис-диэфира (XXI) и смесь кипятили в течение 2 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме, водный раствор экстрагировали эфиром и подкисляли соляной кислотой. Выделившееся масло экстрагировали эфиром, сушили сульфатом натрия и эфир отгоняли. Жидкий продукт растворяли в 15 *мл* петролейного эфира, отфильтровывали небольшое количество неоднородного высокоплавкого вещества, маточный раствор упаривали до небольшого объема и оставляли на ночь при 0°. Выделившийся кристаллический продукт отфильтровывали и промывали холодным петролейным эфиром. Получено 2,2 *г* цис-анти-цис-полуэфира (XXIII) с т. пл. 88—91°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром имеет постоянную т. пл. 95—96° и дает депрессию с изомерным цис-анти-цис-полуэфиром (XXII). Смешанная проба плавится при 65—75°

Найдено %: C 64,90; 64,96; H 8,19; 8,45
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Изомеризацией метилатом натрия по описанной выше методике из 1 *г* цис-анти-цис-полуэфира (XXIII) получено 0,88 *г* цис-син-транс-кислоты (VI) с т. пл. 210—212°, которая после кристаллизации из ацетона плавится при 217—218° и не дает депрессии с образцом, полученным ранее.

Цис-син-цис-декалин-2-карбокси-1-уксусная кислота (XXIV). Смесь 3 *г* цис-анти-цис-полуэфира (XXII), 20 *мл* абсолютного бензола и 1 *мл* хлористого оксалила нагревали 2 *ч* при 60°, бензол отгоняли в вакууме, жидкий хлорангидрид растворяли в 15 *мл* абсолютного эфира, прибавляли при охлаждении и перемешивании к раствору 4 *г* диазометана в 200 *мл* абсолютного эфира и оставляли на ночь. Эфир отгоняли, остаток раство-

ряли в 60 *мл* абсолютного метанола, прибавляли 1 *г* свежеприготовленной окиси серебра и кипятили 5 *ч*. Осадок отфильтровывали, метанол отгоняли и жидкий остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,4 *г* диметилового эфира карбоксидекалинуксусной кислоты (XXIV) с т. кип. 155—156° (4 *мм*) n_D^{20} 1,4860

Найдено %: C 67,23; 67,37; H 8,86; 8,77
$C_{15}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 67,16; H 9,01

Для омыления 2,2 *г* эфира (XXIV) кипятили с 12 *мл* 20%-ного раствора едкого кали в течение 4 *ч* и после подкисления соляной кислотой получено 1,7 *г* кислоты с т. пл. 145—160°. После двукратной кристаллизации из 50%-ного ацетона получено 1,1 *г* цис-анти-цис-декалин-2-карбокси-1-уксусной кислоты (XXIV) с постоянной т. пл. 180—182°

Найдено %: C 65,00; 65,09; H 8,32; 8,33
$C_{13}H_{21}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Для дегидрирования 1,05 *г* кислоты (XXIV) в растворе 20 *мл* бензола нагревали с 0,5 *г* 10%-ного палладия на угле (16 *ч*, 360—370°). После перегонки получено 0,4 *г* продукта дегидрирования с т. кип. 210—232°; n_D^{20} 1,5574, пикрат из которого плавится при 137—138° и не дает депрессии с чистым пикратом α-метилнафталина (138—140°).

Гидрирование син-транс-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XXV). Раствор 2,2 *г* син-транс-кислоты (XXV) в 20 *мл* абсолютного метанола гидрировали с окисью платины, причем поглощался 1 *мол* водорода (230 *мл* при 0° и 760 *мм*). Метанол отгоняли в вакууме, а кристаллический продукт промывали на фильтре небольшим количеством 50%-ного водного ацетона. Получено 2,1 *г* чистой цис-син-транс-кислоты (VI) с т. пл. 216—217°, не дающий депрессии с образцом, описанным выше.

Гидрирование анти-транс-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (XXVI). Раствор 2,5 *г* анти-транс-кислоты (XXVI) в 25 *мл* метанола гидрировали с окисью платины. Поглотился 1 *мол* водорода (260 *мл*). После отгонки метанола остается жидкий продукт, который затвердевает при обработке водой и имеет т. пл. 170—185° (2,2 *г*). Из этой смеси путем двукратной дробной кристаллизации из 40%-ного водного ацетона выделено 0,9 *г* цис-анти-транс-кислоты (X) с т. пл. 200—202°, не давшей депрессии с описанным выше образцом.

Других индивидуальных продуктов выделить не удалось.

Термические превращения изомерных декалин-1,2-дикарбоновых кислот. а) 0,5 *г* цис-анти-транс-кислоты (X) нагревали в токе азота при 250—255° в течение 45 *мин*, затем еще 5 *мин* при 270—275° и перегоняли в вакууме. Получено 0,4 *г* густой жидкости с т. кип. 185—190° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5110, которая омылена кипячением с 5 *мл* 5%-ного раствора едкого натра. Выделившийся при подкислении кристаллический продукт (0,3 *г*, т. пл. 185—188°) после кристаллизации из 70%-ного ацетона плавится при 196—197° и является идентичным с цис-анти-цис кислотой (XX).

б) Аналогичным путем из 0,9 *г* цис-син-транс-кислоты (VI) получено 0,6 *г* жидкого ангидрида, который после омыления и кристаллизации из 50%-ного ацетона дал 0,5 *г* чистой цис-анти-цис-кислоты (XX) с т. пл. 197—198°, идентичной с описанными выше образцами.

в) 0,9 *г* транс-анти-транс-кислоты (XIV) нагревали в токе азота при 250—255° в течение 45 *мин* и перегоняли в вакууме. Продукт изомеризации закристаллизовался при перегонке и после промывания эфиром получено 0,6 *г* ангидрида транс-анти-цис-кислоты (II) с т. пл. 126—127°, идентичного с полученным ранее [1]. Омыление водным раствором едкого натра дает чистую транс-анти-цис-кислоту (II) с т. пл. 151—153°, не дающую депрессии с заведомым образцом.

Цис-анти-транс-полуэфир (XXIX). К раствору 2,5 *г* едкого кали в 125 *мл* метанола и 40 *мл* воды прибавляли 11,6 *г* цис-син-цис-диэфира (XXVII) и смесь кипятили в течение 2 *ч*. Метанол отгоняли в вакууме,

водный раствор экстрагировали эфиром и подкисляли соляной кислотой. Кристаллический продукт отфильтровывали и тщательно промывали смесью эфира с ацетоном (2 : 1). Получено 4,2 *г* цис-анти-транс-полуэфира (XXIX) с т. пл. 160—162°, который после кристаллизации из ацетона имеет постоянную т. пл. 165—166°

Найдено %: C 64,95; 64,79; H 8,34; 8,43
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

При обработке цис-анти-транс-полуэфира (XXIX) эфирным раствором диазометана с количественным выходом получен цис-анти-транс-диэфир (XII) с т. пл. 43—44°, описанный выше.

Транс-анти-транс-полуэфир (XXX). При частичном омылении аналогичным путем из 8 *г* транс-анти-цис-диэфира (XXVII!) получено 2,1 *г* транс-анти-транс-полуэфира (XXX) с т. пл. 120—122°, который после кристаллизации из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 1) плавится при 124—125°

Найдено %: C 64,81; 64,76; H 8,26; 8,31
$C_{13}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

Обработкой диазометаном из этого полуэфира с количественным выходом образуется транс-анти-транс-диэфир (XVI) с т. пл. 52—53°, идентичный с образцом, полученным выше.

Цис-анти-транс-декалин-1-карбокси-2-уксусная кислота (XXXI). Смесь 3,1 *г* цис-анти-транс-полуэфира (XXIX), 20 *мл* абсолютного бензола и 1 *мл* хлористого оксалила нагревали 3 *ч* при 50°, бензол отгоняли в вакууме, полученный жидкий хлорангидрид растворяли в 15 *мл* абсолютного эфира, медленно прибавляли при охлаждении к сухому раствору 4,5 *г* диазометана в 150 *мл* эфира и раствор оставляли на ночь при комнатной температуре. На другой день эфир отгоняли, остаток растворяли в 60 *мл* абсолютного метанола, прибавляли 1 *г* окиси серебра и кипятили 7 *ч*. Окись серебра отфильтровывали, метанол отгоняли в вакууме и остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,9 *г* диметилового эфира кислоты (XXXI) с т. кип. 145—146° (3 *мм*); n_D^{23} 1,4836

Найдено %: C 67,15; 66,96; H 9,03; 8,93
$C_{15}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 67,16; H 9,01

Для омыления смесь 2,6 *г* диэфира и 14 *мл* 20%-ного раствора едкого натра кипятили в течение 4 *ч*. Образовавшееся после подкисления масло быстро затвердевало и таким образом было получено 2,2 *г* кислоты с т. пл. 175—185°. Двукратной кристаллизацией из 50%-ного водного ацетона получено 1,8 *г* кислоты (XXXI) с постоянной т. пл. 198—199°

Найдено %: C 64,95; 65,02; H 8,33; 8,32
$C_{13}H_{21}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,33

С целью дегидрирования смесь 1,2 *г* кислоты (XXXI), 20 *мл* бензола и 0,5 *г* 10%-ного палладия на угле нагревали в атмосфере азота при 360—370° в течение 16 *ч*. После перегонки получено 0,55 *г* продукта дегидрирования с т. кип. 210—235°; n_D^{20} 1,5510. Полученный из него пикрат имеет т. пл. 114—115° и не дает депрессии с заведомым образцом пикрата β-метилнафталина.

Транс-анти-транс-декалин-1-карбокси-2-уксусная кислота (XXXII). По реакции Арндта-Эйстерта, аналогично предыдущему, из 2 *г* транс-анти-транс-полуэфира (XXX) получено после перегонки 1,6 *г* диметилового эфира кислоты (XXXII) с т. кип. 148 -150° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4814

Найдено %: C 67,26; 67,28; H 8,05; 9,08
$C_{15}H_{24}O_4$. Вычислено %: C 66,12; H 8,72

При омылени 1,5 *г* этого диэфира кипячением с раствором 3,5 *г* едкого кали в 5 *мл* воды получено 1,2 *г* кислоты (XXXII) с т. пл. 212—215°,

которая после кристаллизации из 50%-ного ацетона имеет т. пл. 218—220°

Найдено %: C 64,99; 65,11; H 8,43; 8,35
$C_{13}H_{21}O_4$. Вычислено %: C 65,01; H 8,23

Для дегидрирования 1,1 *г* кислоты (XXXII) нагревали в растворе 20 *мл* бензола с 0,5 *г* палладия на угле (360—370°, 18 *ч*). Получено после перегонки 0,45 *г* продукта дегидрирования с т. кип. 220—235°; n_D^{20} 1,5554, пикрат из которого имеет т. пл. 115—116° и не дает депрессии с пикратом заведомого β-метилнафталина.

Изомеризация цис-син-цис-диэфира (XXVII). К раствору 9,7 *г* натрия в 250 *мл* абсолютного метанола прибавляли 4,0 *г* цис-син-цис-диэфира (XXVII) и смесь кипятили 18 *ч*. Путем обработки, описанной выше, получено 3,2 *г* цис-анти-транс-кислоты (X) с т. пл. 190—192°, которая после кристаллизации из 25%-ного ацетона плавится при 202—203° и не дает депрессии с образцом, полученным выше.

Изомеризация цис-анти-цис-диэфира (XXI). По предыдущему 0,8 *г* цис-анти-цис-диэфира (XXI) изомеризовали кипячением с раствором 1,9 *г* натрия в 50 *мл* абсолютного метанола в течение 17 *ч*. Получено 0,6 *г* цис-анти-транс-кислоты (X) с т. пл. 189—193°, которая после кристаллизации из 30%-ного ацетона плавится при 202—203° и не дает депрессии с заведомым образцом.

Изомеризация цис-син-транс-диэфира (VIII). Аналогично предыдущему после изомеризации 1,0 *г* диэфира (VIII) путем кипячения в течение 16 *ч* с раствором 2,5 *г* натрия в 60 *мл* абсолютного метанола получено 0,75 *г* кислоты с т. пл. 187—190°. После двукратной кристаллизации из 30%-ного ацетона выделено 0,25 *г* цис-анти-транс-кислоты (X) с т. пл. 200—202°, не дающей депрессии с образцами, полученными выше.

ВЫВОДЫ

1. Описаны шесть из восьми теоретически возможных изомеров декалин-1,2-дикарбоновых кислот (I), (II), (VI), (X), (XIV) и (XX), и в каждом случае строго определена их пространственная конфигурация.

2. Изучены термические превращения всех синтезированных изомерных декалин-1,2-дикарбоновых кислот, а также цис-транс-изомеризация отвечающих им моноэфиров и диэфиров под влиянием метилата натрия. Установлена относительная устойчивость полученных изомеров как по отношению к температуре, так и к щелочным реактивам.

3. На основании теории об экваториально-полюсных связях в молекуле циклогексана и рассмотрения молекулярных моделей объяснены все особенности взаимных пространственных превращений полученных шести изомерных декалин-1,2-дикарбоновых кислот и их эфиров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 715.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 817.
3. И. Н. Назаров и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 294; D. Craig, J. Am. Chem. Soc. 72, 1678 (1950).
4. И. Н. Назаров и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 63.
5. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров, В. М. Андреев и Г. М. Сегаль, ДАН 104, 729 (1955).
6. R. Linstead и сотр., J. Am. Chem. Soc. 64, 1985, 1991, 2003, 2006, 2009 (1942); W. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 75, 1498 (1953).
7. И. Н. Назаров и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 329; G. Ficken, H. France, R. Linstead, J. Chem. Soc. 1954, 3730.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА, А. И. МАЛЫШЕВ, В. Т. АЛЕКСАНЯН и Х. Е. СТЕРИН

ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ

Ранее мы наблюдали [1], что при гидрировании изопропенилциклопропана в спиртовом растворе при комнатной температуре в присутствии палладиевой черни он присоединяет два моля водорода, образуя 2-метилпентан:

$$\underset{\diagdown\ CH_2\ \diagup}{CH_2 - CH} - \underset{|\atop CH_3}{C} = CH_2 \xrightarrow{+2H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{|\atop CH_3}{CH} - CH_3.$$

Изучение этой реакции показало, что 2-метилпентан является продуктом гидрирования первоначально образующихся гексенов — 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2. Было высказано предположение, что эти гексены образуются вследствие присоединения водорода к изопропенилциклопропану, в котором двойная связь сопряжена с трехчленным циклом, в положения 1,4 и 3,4 по схеме:

$$\underset{\diagdown\ CH_2\ \diagup}{\overset{4}{C}H_2 - \overset{3}{C}H_2} - \underset{|\atop CH_3}{\overset{2}{C}} = \overset{1}{C}H_2 \xrightarrow{+H_2} \left\{ \begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - CH = \underset{|\atop CH_3}{C} - CH_3 \\ CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{|\atop CH_3}{C} = CH_2 \end{array} \right\}$$

Точно установить направление присоединения водорода (1,4 или 3,4 или оба одновременно) не удалось, так как было найдено, что в присутствии палладиевой черни 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2 в условиях опыта изомеризуются друг в друга, образуя равновесную смесь. Присоединения водорода в положении 1,2 не происходило вовсе: продукт такого присоединения — изопропилциклопропан — не был обнаружен ни в конечных, ни в промежуточных продуктах реакции. Продолжая изучение этой реакции, мы провели ее в тех же условиях, но с применением в качестве катализатора не палладиевой, а платиновой черни. При этом было найдено, что в присутствии платиновой черни к 1 *мол* изопропенилциклопропана присоединялось не 2, а 1,3 *мол* водорода, после чего поглощение его прекращалось и не возобновлялось при прибавлении новой порции катализатора. Проба на бромную воду указывала на отсутствие в катализате непредельных соединений. Разгонка на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок показала, что катализат представлял собой смесь углеводородов с близкими температурами кипения, вследствие чего их не удалось разделить перегонкой. Судя по физическим константам, это была смесь изопропилциклопропана и 2-метилпентана. Исследование при помощи спектров комбинационного рассеяния света подтвердило это предположение: катализат состоял из 70% изопропилциклопропана и 30% 2-метилпентана.

Для выяснения механизма гидрирования была проведена серия опытов, в которых присоединение водорода к изопропенилциклопропану

прекращалось, как только поглощалось 0,65 и 1,0 *мол* водорода. Исследование катализатов при помощи спектров комбинационного рассеяния показало, что помимо изопропенилциклопропана, изопропилциклопропана и 2-метилпентана катализат содержит 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2.

Для того чтобы выяснить, не происходит ли изомеризация изопропенилциклопропана в условиях гидрирования, были поставлены опыты, в которых присоединение водорода прекращалось, как только поглощалось 0,2 *мол* водорода. При исследовании при помощи спектров комбинационного рассеяния света было найдено, что катализат состоит в основном из неизмененного изопропенилциклопропана с примесью изопропилциклопропана и следов 2-метилпентена-2, получившихся за счет присоединившегося водорода.

Специальными опытами было установлено, что в присутствии платиновой черни, в противоположность палладиевой, 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2 не изомеризуются друг в друга. Было также установлено, что изопропилциклопропан в присутствии как платины, так и палладия в описываемых условиях водорода не присоединяет, т. е. трехчленный цикл в нем остается неизмененным. На основании всего этого можно предположить, что реакция гидрирования изопропенилциклопропана в присутствии платиновой черни идет по следующей схеме:

$$\underset{\diagdown\ \diagup\atop CH_2}{\overset{4}{C}H_2 - \overset{3}{C}H} - \underset{|\atop CH_3}{\overset{2}{C}} = \overset{1}{C}H_2 \xrightarrow{+H_2(1,2)} \underset{\diagdown\ \diagup\atop CH_2}{CH_2 - CH} - \underset{|\atop CH_3}{CH} - CH_3 \quad \begin{matrix}(I)\\ 70\%\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{+H_2(1,4\ и\ 3,4)} \left\{\begin{matrix} CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{|\atop CH_3}{C} = CH_2 \\ CH_3 - CH_2 - CH = \underset{|\atop CH_3}{C} - CH_3 \end{matrix}\right\} \xrightarrow{+H_2}$$

$$\rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{|\atop CH_3}{CH} - CH_3$$

(II) 30%

Таким образом, в присутствии платиновой черни одновременно, но с различными скоростями, проходит образование изопропилциклопропана (I) и 2-метилпентана (II). В первом случае имеет место присоединение водорода лишь в положении 1,2 и сопряжения трехчленного кольца с двойной связью не наблюдается; во втором случае, как и в случае гидрирования изопропенилциклопропана в присутствии палладиевой черни, проявляется сопряжение трехчленного кольца и двойной связи и водород присоединяется в положения 1,4 и 3,4. Если учесть количества водорода, присоединенные в обеих реакциях, станет понятным, почему в присутствии платины поглощение его прекращается после присоединения 1,3 молекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Углеводороды и катализаторы

Изопропилциклопропан получен гидрированием изопропенилциклопропана над медно-хромовым катализатором и перегонкой полученного продукта на колонке, эффективностью в 100 теоретических тарелок. Чистота полученного углеводорода, рассчитанная на основании

показателя преломления и удельного объема, может быть оценена примерно в 97%: т. кип. 58,4° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3859; d_4^{20}0,6968; анилиновая точка 34,9°. Спектр комбинационного рассеяния света *:

Δν (*см*⁻¹): 237(2), 260(0), 296(14), 339(17), 440(2), 465(39), 708(12), 737(45), 798(8), 818(16,ш), 872(71), 904(18), 922(6), 951(8), 961(2), 991(0), 1014(2), 1041(7), 1065(1), 1096(7), 1123(15), 1135(12), 1161(0), 1174(2), 1193(92), 1209(11), 1219(15), 1284(4), 1311(11), 1331(3), 1372(2), 1387(18), 1427(18), 1453(28,ш), 1467(24,ш), 2713(30), 2753(5), 2870(130), 2912(65), 2940(30, фон), 2959(90), 2990(50, ш), 3004(140), 3065(60), 3074(60).

Изопропенилциклопропан, 2-метилпентан-1 и 2-метилпентен-2 синтезированы по методике, описанной ранее [1]. Там же приведены их константы и спектры комбинационного рассеяния света. Литературные данные о константах исходных углеводородов, а также углеводородов, которые могут получиться при гидрировании изопропенилциклопропана, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Углеводороды	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}
Изопропилциклопропан [2]	58,37	1,38639	0,69829
Изопропенилциклопропан [2] . . .	70,33	1,42550	0,75153
2-Метилпентен-1 [3]	60,7	1,3915	0,6817
2-Метилпентен-2 [3]	67,29	1,4004	0,6863
2-Метилпентан [3]	60,271	1,37145	0,65315

Платиновая чернь готовилась по методике Зелинского [4]. Для всех опытов употреблялся катализатор одного приготовления.

Палладиевая чернь готовилась из хлористого палладия по методике Зелинского [4].

2. Методика проведения опытов

Гидрирование проводилось в утке обычного типа емкостью 100 *мл* при температуре 18—20°. Для каждого опыта употреблялась свежая порция катализатора (0,4 *г*), перегнанный этиловый спирт (40 *мл*) и электролитический водород. Продукт гидрирования отфильтровывался от катализатора, отгонялся в виде азеотропной смеси со спиртом на колонке со стеклянной насадкой, промывался водой, сушился и разгонялся на колонке с медной насадкой эффективностью в 40 теоретических тарелок. Во всех случаях при разгонке в колонку добавлялось в качестве вытеснителя 7 *мл* н.гептана (n_D^{20} 1,3877).

Опыты по изомеризации проводились в тех же условиях, что и гидрирование, с присоединением 20% водорода, теоретически необходимого для гидрирования. Катализат выделялся так же.

3. Описание опытов

Гидрирование. Опыт 1. Взято 11,5 *г* (15,4 *мл*) изопропенилциклопропана и 0,4 *г* платиновой черни. Поглотилось 4060 *мл* (1,3 *мол*) водорода **. Теоретическое количество водорода, отвечающее присоединению 1 *мол* водорода, 3135 *мл*. Получено 10,7 *г* (15,3 *мл*) катализата. Результаты разгонки приведены в табл. 2.

* В исследовании спектров комбинационного рассеяния света принимала участие лаборант В. М. Горохова.

** Во всех опытах объем водорода приведен к нормальным условиям.

Таблица 2

№ фракций	Т. кип. в °C	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °C
I	58,3—58,4	1,1	1,3843	0,6920	41,7
II	58,4—58,5	1,9	1,3839	0,6904	—
III	58,5—58,6	3,5	1,3830	0,6890	43,5
IV	58,6—59,2	2,5	1,3815	0,6840	—
V	59,2—59,3	0,7	1,3795	—	53,9
Потери	—	1,0	—	—	—

Судя по константам фракций, приведенным в табл. 2, при присоединении к изопропенилциклопропану 1,3 *мол* водорода получена смесь изопропилциклопропана с 2-метилпентаном. Фракции опыта 1 были слиты вместе и для них определен спектр комбинационного рассеяния света:

$\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 167(1), 229(2), 279(1), 296(3), 322(1), 339(4), 386(1), 444(2,), 464(6), 503(0), 692(1), 708(3), 737(7), 793(2), 815(5), 873(8,р), 904(3,ш), 921(2,фон), 952(4), 1010(2,ш), 1040(3,ш), 1066(1), 1099(3,ш), 1123(4,ш), 1172(2,д), 1193(9,р), 1219(3), 1239(2,фон), 1290(3,ш), 1311(3,ш), 1336(2,ш), 1367(2), 1388(5,ш), 1426(4), 1446(6,ш), 1460(6,ш).

Опыт 2. Взято 22,6 *г* (30,0 *мл*) изопропенилциклопропана и 0,4 *г* платиновой черни. Теоретическое количество, отвечающее 1 *мол* водорода, составляет 6160 *мл*. Присоединено 4000 *мл* (0,65 *мол*) водорода. Получено 21,3 *г* (30,0 *мл*) катализата. Результаты разгонки приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ фракций	Т. кип. в °C	Количество в г	n_D^{20}	d_4^{20}
I	57,6—57,9	3,6	1,3842	0,6940
II	57,9—58,7	6,6	1,3840	0,6927
III	58,7—68,8	3,7	1,3950	0,6959
IV	68,8—70,1	6,7	1,4240	0,7492
Потери	—	0,7	—	—

Судя по данным табл. 3, катализат может содержать все углеводороды, перечисленные в табл. 1. Для снятия спектра комбинационного рассеяния света взята смесь I и II фракций (табл. 3).

$\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 299(5), 341(5), 445(2,ш), 467(8,ш), 710(4), 739(10,р), 800(4,р), 818(5,ш), 874(10), 908(4,фон), 923(3,фон), 954(4), 964(1), 1018(2), 1042(4,ш), 1068(0), 1094(2,фон), 1105(2,фон), 1124(4,фон), 1164(1), 1175(1), 1194(10), 1212(1,фон), 1221(4), 1240(2), 1289(2,фон), 1315(5,фон), 1336(2,ш), 1391(7,р), 1428(5,р), 1454(7,ш), 1469(7,ш), 1653(2,ш).

Фракция IV:

$\Delta\nu$ (*см*$^{-1}$): 234(2,ш), 267(6,ш), 333(1), 356(1), 394(4), 415(5), 474(9,р), 485(2), 530(4,ш), 656(0), 695(2,ш), 713(7,р), 730(4), 762(0), 794(2,ш), 818(5,ш), 841(1), 888(9,ш), 901(9,р), 961(9,р), 995(4,р), 1021(4), 1087(4), 1098(4), 1172(2,ш), 1193(10,ш), 1237(3,оч. ш), 1294(5,р), 1315(0), 1342(2), 1379(4), 1427(6,ш), 1461(6,ш), 1506(0), 1635(10,р), 1650(10,р), 1674(2,ш), 1701 (0),

Фракцию III детально исследовать не удалось из-за сильной флюоресценции, но визуальная оценка показала, что в ней присутствуют изопропилциклопропан, 2-метилпентен-1, 2-метилпентен-2 и в меньшем количестве изопропенилциклопропан.

Опыт 3. Взято 21,4 *г* (29,0 *мл*) изопропенилциклопропана и 0,4 *г* платиновой черни. Теоретическое количество, отвечающее 1 *мол* водорода, составляет 5835 *мл*. Присоединено 5850 *мл* (~1 *мол*) водорода. Получено 19,1 *г* (27,5 *мл*) катализата. Результаты разгонки приведены в табл. 4.

Таблица 4

№ фракций	Т. кип. в °С	Количество в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}
I	58,5—59,7	13,5	1,3837	0,6890
II	59,7—70,5	4,6	1,4080	0,7175
Потери	—	1,0	—	—

На основании разгонки можно предположить, что здесь, как и в опыте 2, получена смесь углеводородов. Спектр комбинационного рассеяния фракции I:

Δν (*см*⁻¹): 296(3), 340(4), 385(0), 444(2), 465(7), 615(0), 654(0), 709(3), 738(9), 800(3), 817(6), 873(10), 886(1), 905(4), 923(2), 953(4), 1016(1,ш), 1042(3), 1097(2,ш), 1122(4), 1194(10), 1210(2), 1219(4), 1239(1), 1287(2,ш), 1314(3), 1336(2,ш), 1388(6,р), 1428(5,р), 1451(6,ш), 1465(6,ш), 1652(1).

Спектр комбинационного рассеяния фракции II:

Δν (*см*⁻¹): 236(1,ш), 267(4,ш), 323(0), 340(0), 358(0), 395(2), 414(4), 445(1), 473(6,р), 487(1,фон), 530(2,фон), 587(0), 696(1), 714(5), 727(2), 736(2), 798(1), 817(5,ш), 873(3), 899(8,оч. ш), 952(0), 962(6), 995(2), 1020(4), 1043(2), 1063(2), 1088(2,ш), 1103(2,ш), 1135(2), 1173(2), 1193(10,ш), 1219(1), 1241(1), 1265(1), 1294(4), 1306(1), 1339(1), 1381(5,ш), 1391(5,ш), 1428(8), 1459(8), 1640(10), 1652(10), 1678(8).

При попытке прогидрировать изопропилциклопропан в тех же условиях над платиновой и палладиевой чернью поглощения водорода не наблюдалось.

Изомеризация. Опыт 1. Взято 11,5 *г* (15,2 *мл*) изопропенилциклопропана и 0,4 *г* платиновой черни. Присоединено 600 *мл* (0,2 *мол*) водорода. Теоретическое количество водорода, отвечающее присоединению 1 *мол* водорода, 3135 *мл*. Получено 10,2 *г* (14,0 *мл*) катализата с т. кип. 65,5—69,5° (754,6 *мм*); n_D^{0} 1,4122; d_4^{20}0,7386. Спектр комбинационного рассеяния света:

Δν (*см*⁻¹): 234(1,ш), 267(6), 297(1), 338(1), 394(4), 415(5), 474(8,р), 486(3,фон), 530(3,ш), 696(2), 713(7,р), 728(4), 738(4), 799(2), 818(5,ш), 873(5), 894(9,ш), 902(10), 963(8), 995(4,р), 1020(5), 1047(2), 1087(4), 1100(4), 1172(2), 1193(10), 1221(2), 1237(3,4), 1293(5,р), 1315(1), 1342(3,ш), 1380(1), 1393(6,ш), 1428(10), 1461(10), 1504(0), 1638(10,р), 1651(10,р), 1673(0—1).

Опыт 2. Взято 11,4 *г* (15,2 *мл*) изопропенилциклопропана и 0,4 *г* палладиевой черни. Присоединено 600 *мл* (0,2 *мол*) водорода. Получено 10,0 *г* (13,8 *мл*) катализата с т. кип. 66,5—69,6° (754,6 *мм*); n_D^{20} 1,4175; d_4^{20}0,7326. Спектр комбинационного рассеяния света:

Δν (*см*⁻¹): 205(1), 228(1), 266(6,ш), 331(1), 352(1), 394(4), 415(5), 474(7), 486(2), 533(3), 695(3), 713(6,р), 728(4), 786(2), 798(2), 818(6,ш), 836(2,ш), 889(3), 898(9,ш), 962(7), 994(4), 1020(5), 1045(2), 1061(2), 1088(4), 1104(3), 1170(2,фон), 1193(10,ш), 1221(2), 1240(9,ш), 1293(5), 1307(3,фон), 1321(2), 1340(3,ш), 1377(3), 1387(5,фон), 1428(8,ш), 1459(8,ш), 1510(0), 1636(10), 1650(10), 1676(6,р).

Опыт 3. Взято 11,02 *г* (16,0 *мл*) 2-метилпентена-2 и 0,4 *г* платиновой черни. Присоединено 600 *мл* водорода. Теоретическое количество водорода, необходимое для полного гидрирования, 2930 *мл*. Получено 10,0 *г* (14,7 *мл*) катализата с т. кип. 62,0—66,2° (743,3 *мм*); n_D^{20} 1,3945.

Опыт 4. Взято 5,2 *г* (7,5 *мл*) 2-метилпентена-1 и 0,4 *г* платиновой черни. Присоединено 280 *мл* водорода. Теоретическое количество водорода,

необходимое для полного гидрирования, 1380 *мл*. Получено 3,9 *г* (5,5 *мл*) катализата с т. кип. 60,3—60,7° (747,5 *мм*); n_D^{20} 1,3862.

Результаты разгонки, а также спектры комбинационного рассеяния опытов 3 и 4 показывают, что в указанных условиях 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2 друг в друга не изомеризуются.

4. Обсуждение данных анализа спектров комбинационного рассеяния света

При анализе спектров комбинационного рассеяния фракций использованы частоты и интенсивности изопропилциклопропана *, приведенные выше, изопропенилциклопропана и 2-метилпентенов, изученные нами ранее [1], а также литературные данные о 2-метилпентане, полученные в условиях, аналогичных нашим [5].

Определение 2-метилпентена-1 в присутствии изопропенилциклопропана представляет большие трудности, так как при малом содержании его пригодной для фотометрирования остается лишь линия 1651 (76), на которую накладывается линия 1649 (90) изопропенилциклопропана. В этом случае содержание 2-метилпентена-1 во фракции оценивается лишь приблизительно, по увеличению интенсивности линии 1649. Большинство ярких аналитических линий 2-метилпентана совпадает с линиями 2-метилпентенов и циклопропанов, что сильно затрудняет его определение в смеси, поэтому во всех фракциях кроме опыта с присоединением 1,3 *мол* водорода содержание 2-метилпентана определялось по разности, после того

Таблица 5

Катализатор	Присоединено водорода в молях на 1 *мол* углеводорода	Т. кип. в °С	Состав катализата в %					% расшифровки
			изопропенилциклопропана	изопропилциклопропана	2-метилпентена-1	2-метилпентена-2	2-метилпентана	
Pt	1,3	58,3—59,3	—	70	—	—	30	100
Pt	1,0	58,5—59,7	—	80	3	—	17	100
		59,7—70,5	50	24	?	14	?	88
Pt	0,65	57,6—58,7	—	82	3	—	15	100
		58,7—68,8	+	++	++	++	—	—
		68,8—70,1	85	—		5	—	90
Pt	0,2	—	72	25	—	3	—	100
Pd	0,2	—	80	—	—	20	—	100

как было установлено содержание остальных компонентов. Таким образом, результаты анализа наиболее надежны для основных компонентов фракций — изопропил- и изопропенилциклопропана, а также для 2-метилпентена-2.

Количественное содержание отдельных компонентов в катализатах опытов 1, 2 и 3 гидрирования опытов 1 и 2 изомеризации приведены в табл. 5.

* Примесь 2—3% 2-метилпентана в изопропилциклопропане, при точности анализа ± 5 — 10%, не могла существенно сказаться на результатах количественного анализа.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что при гидрировании изопропенилциклопропана в спиртовом растворе при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии платиновой черни к нему присоединяется 1,3 *мол* водорода и образуется смесь 70% изопропилциклопропана и 30% 2-метилпентана.

2. Показано, что 2-метилпентан в катализате при этих условиях образуется за счет гидрирования получающихся в виде промежуточных продуктов 2-метилпентена-1 и 2-метилпентена-2.

3. Показано, что изопропилциклопропан в тех же условиях гидрогенолизу не подвергается.

4. Найдено, что в присутствии платины 2-метилпентен-1 и 2-метилпентен-2 не изомеризуются друг в друга, как это наблюдалось в опытах с палладиевой чернью.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Комиссия по спектроскопии
при Отделении физико-математических наук
Академии наук СССР

Поступило
18. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 36.
2. V. A. Slabey, P. H. Wise, L. C. Gibbons, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1518 (1949)
3. F. D. Rossini и др., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.
4. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, Изд. АН СССР, М., 1941, т. II, стр. 150.
5. П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН **1941**, 18.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

А. В. ТОПЧИЕВ, Л. М. РОЗЕНБЕРГ, М. М. КУСАКОВ
и М. В. ШИШКИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НАФТЕНОВОЙ ЧАСТИ КЕРОСИНОВОЙ ФРАКЦИИ ТУЙМАЗИНСКОЙ (ДЕВОНСКОЙ) НЕФТИ

Исследование углеводородного состава сернистых нефтей связано со значительными методическими трудностями, ввиду того, что селективное удаление сернистых соединений сопряжено с потерей значительной части ароматических углеводородов [1]. Нафтеновые углеводороды, являясь одними из основных углеводородных компонентов большинства нефтей, изучены еще недостаточно, особенно во фракциях, кипящих выше 150°. Между тем более детальное изучение углеводородов этого класса имеет большое научное и практическое значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

В настоящей работе изучались нафтены ряда декалина и циклогексана методом аналитического дегидрирования [2] с последующим выделением и идентификацией образовавшихся ароматических углеводородов. Для решения поставленной задачи керосиновая фракция (т. кип. 180—310°) туймазинской (девонской) нефти подвергалась дезароматизации и одновременному обессериванию пятикратной обработкой при охлаждении одним объемом 100%-ной серной кислоты. Нейтрализованный, промытый и высушенный продукт для удаления следов смолистых и сернистых соединений пропускался через колонку с силикагелем (100—150 меш). Дезароматизированный керосин не разгонялся на узкие фракции, так как предварительными опытами было показано, что вторичная ароматика, выделенная из узких фракций дегидрогенизата, не содержит конденсированных ароматических углеводородов. Продукт, лишенный ароматических и сернистых соединений, для удаления содержащихся в нем парафинов обрабатывался мочевиной по методике, описанной ранее [3], после чего подвергался исчерпывающей дегидрогенизации над платино-железным катализатором. Свойства керосина после последовательного удаления из него отдельных классов углеводородов приведены в табл. 1.

Часть дегидрогенизата была разогнана на фракции по температурам кипения, соответствующим нафталину и его гомологам, с учетом возможности образования азеотропных смесей [4]. Предварительные опыты показали, что узкие фракции дегидрогенизата при обработке их пикриновой кислотой не образуют пикратов, вторичные же ароматические углеводороды, выделенные на силикагеле, обладают низкими показателями преломления и плотностями, характерными для моноалкилзамещенных (табл. 2). Данные, приведенные в табл. 1 и 2, позволяют сделать вывод об отсутствии в керосине туймазинской нефти декалина и его гомологов.

* В экспериментальной части работы принимали участие ст. лаборанты И. С. Генех и П. А. Никитина.

Таблица 1

Свойства керосина на различных стадиях его исследования

Наименование продукта	Пределы выкипания в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Количество		Температура застывания в °C
				сульфирующихся углевод. в %	S в %	
Исходный керосин . . .	182—310	0,8243	1,4625	25,2	0,78	—24
Дезароматизированный керосин	183—292	0,7864	1,4367	0	0	—26
Продукт после удаления ароматических и парафиновых углеводородов	195—300	0,8040	1,4435	0	0	—56
Дегидрогенизат	180—330	0,8108	1,4524	16,0	0	—

Таблица 2

Свойства фракций после дегидрогенизации

Пределы выкипания фракций в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Количество сульфирующихся углевод. в %	Свойства ароматических углеводородов, выделенных на силикагеле		
				пределы выкипания ароматических углеводородов в °C	d_4^{20}	n_D^{20}
180—210	0,7809	1,4356	13,7	160—203	0,8633	1,4940
210—235	0,7994	1,4447	11,3	170—232	0,8840	1,5040
235—270	0,8095	1,4509	12,2	240—320	0,8985	1,5120
270—300	0,8194	1,4569	16,0	230—325	0,8990	1,5110
> 300	0,8295	1,4635	33,8	270—333	0,9000	1,6028

В связи с этим дальнейшее выделение из дегидрогенизата и накопление ароматических углеводородов проводилось из более широкой керосиновой фракции (т. кип. 182—310°).

Как было установлено по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области, дегидрогенизат туймазинского керосина содержит нафталиновые углеводороды, но содержание их в ароматических фракциях весьма невелико и колеблется от 0,01 до 0,001%. Такое низкое содержание конденсированных ароматических углеводородов лежит за пределами точности пикратного метода. Таким образом, определение нафталина и его гомологов пикратным методом при их малом содержании во фракциях рекомендуется проводить в ароматических концентратах.

При изучении гексагидроароматических углеводородов керосиновых фракций туймазинской нефти методом дегидрогенизационного катализа было установлено, что аналитическое дегидрирование этих фракций осложняется побочными процессами, приводящими к образованию непредельных соединений и к отщеплению метильных групп [5—8]. Однако относительная роль реакций незначительна. Продукт, полученный после дегидрогенизации широкой керосиновой фракции с т. кип. 195—300 при температуре 305—310° и объемной скорости 0,5—0,62 $ч^{-1}$, имел подное число 6—7. Для выяснения влияния объемной скорости на интенсивность протекания побочных реакций широкая керосиновая фракция была подвергнута дегидрогенизации при различных объемных скоростях: 1,0; 0,75; 0,65 и 0,50 $ч^{-1}$. Полученные данные показывают, что независимо от указанных выше условий дегидрогенизат содержит непредельные соединения, а газ — метановые углеводороды.

Следует отметить, что дегидрогенизация керосиновых фракций, более сложных по химическому составу, чем бензиновые фракции, протекает труднее. Керосиновые фракции, даже многократно пропущенные над катализатором с объемной скоростью 0,9—1,0 $ч^{-1}$, претерпевают очень слабое дегидрирование. В этих условиях обычно наблюдается значительное изменение температурного режима реакционной зоны, вследствие чего начальная температура должна быть на 30—35° выше обычно принятой. Продукт, полученный до установления стационарного температурного режима (305—310°), не учитывался, после чего проводился отбор дегидрогенизата.

Наличие в дегидрогенизате непредельных соединений, а в газе — метановых углеводородов (табл. 3) показывает, что дегидрирование туймазинского керосина над платиново-железным катализатором осложняется побочными деструктивными реакциями, не зависящими от объемной скорости.

Таблица 3

Влияние объемной скорости на образование непредельных и метановых углеводородов

Объемная скорость в $ч^{-1}$	n_D^{20}	Иодное число	Содержание ароматических углеводородов в %	Анализ газа: H_2 в %	Анализ газа: C_nH_{2n+2}
1,00	1,4491	6,8	6,3	96,0	4,0
0,75	1,4497	8,0	8,0	—	—
0,65	1,4510	6,5	10,0	95,5	4,5
0,50	1,4512	6,6	—	94,0	6,0

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что содержание метановых углеводородов в газе и иодные числа дегидрогенизатов, полученных в различных условиях, практически одинаковы. Максимальное содержание ароматических углеводородов в дегидрогенизате получалось при объемной скорости, равной 0,65 $ч^{-1}$. Для получения исследуемых фракций продукт, лишенный ароматических и н.парафиновых углеводородов, был подвергнут исчерпывающей дегидрогенизации с объемной скоростью 0,65 $ч^{-1}$ в условиях, описанных выше. После двукратной дегидрогенизации 1500 *г* продукта было получено 1440 *г* дегидрогенизата, что составляло 96% (потери составляли 4%). Дегидрогенизат имел следующие свойства: d_4^{20} 0,8095; n_D^{20} 1,4524; иодное число 5,7; содержание сульфирующихся 16,0%; содержание ароматических 12,7%.

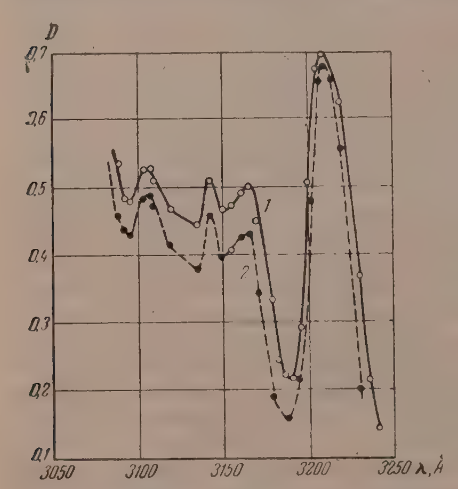
Хроматографическое разделение дегидрогенизата производилось на колонке, заполненной силикагелем марки АСМ Воскресенского химкомбината (100—150 меш; активность по бензолу 14) по методике, описанной ранее [9]. Промежуточная фракция, выделенная на силикагеле после отгона петролейного эфира, имела иодное число 75 и подробно не изучалась. Исследованию подвергались только вторичные ароматические углеводороды. Работами, проведенными ранее, было показано, что ароматические углеводороды, кипящие в очень узких пределах (1—3°), представляют собой многокомпонентные смеси и при хроматографировании на силикагеле дают ряд фракций с различными показателями преломления. Для разделения выделенных ароматических углеводородов было использовано то обстоятельство, что для каждого типа этих углеводородов характерен свой интервал показателей преломления. В результате многократного фракционирования на силикагеле был выделен ряд фракций в узком интервале показателей преломления, свойства которых приве-

дены в табл. 4. Дополнительное разделение каждой из этих фракций по температурам кипения осуществить не удалось из-за малого количества продукта. Значения плотности и показателей преломления первых десяти фракций (табл. 4) весьма близко соответствуют значениям d_4^{20} и n_D^{20}, приводимым в литературе для алкилзамещенных бензола [10]. Остальные фракции, наряду с алкилзамещенными бензола, содержат, повидимому, более сложные структуры, на что указывают их более высокие значения плотности и показателей преломления. Следует отметить, что из фракции с т. кип. 292—302° (n_D^{20} 1,5279) при стоянии выпал в небольшом количестве кристаллический осадок, извлечь который из загустевшей массы для идентификации не удалось. При вымораживании этой фракции увеличения объема твердого вещества не наблюдалось. Хлороформенный раствор кристаллического продукта с бензальдегидом, в присутствии серной кислоты, давал зеленое, а затем устойчивое красновато-фиолетовое окрашивание, характерное для аценафтена [11]. Для исследования этой фракции по спектру поглощения в ультрафиолетовой области был приготовлен раствор в изооктане, причем кристаллы перешли в раствор, а густая желтая масса осталась нерастворимой. В результате получился отчетливый спектр поглощения, идентичный спектру чистого аценафтена (фиг. 1), снятому ранее на том же спектрографе в одних и тех же условиях. Идентификация ароматических углево-

Таблица 4

Свойства ароматических фракций, выделенных после многократного разделения на силикагеле

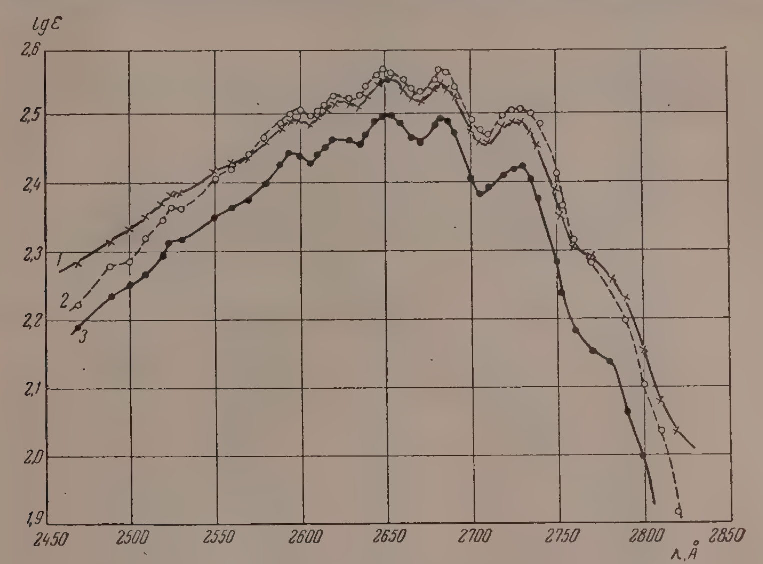
Фракции	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярный вес	Т. кип. в °С
I	1,4920	0,8692	198	242,5—287,0
II	1,4925	0,8700	193	207,0—275,0
III	1,4935	0,8704	183	213,5—275,5
IV	1,4950	0,8735	188	222,0—300,0
V	1,4960	0,8730	205	250,0—285,0
VI	1,4690	0,8745	174	212,0—236,0
VII	1,4963	0,8755	189	221,0—301,0
VIII	1,4977	0,8772	181	210,0—281,0
IX	1,4997	0,8811	170	212,5—251,0
X	1,5024	0,8854	178	208,0—262,0
XI	1,5053	0,8875	—	200,0—235,0
XII	1,5055	0,8899	197	237,0—288,0
XIII	1,5107	0,8957	175	205,0—275,0
XIV	1,5200	0,9073	153	205,0—250,0
XV	1,5332	0,9254	151	202,5—263,0
XVI	1,5411	0,9328	—	220,0—256,0
XVII	1,5577	0,9577	171	230,0—270,0
XVIII	1,5672	0,9636	—	Остаток
XIX	1,5725	0,9735	—	Остаток



Фиг. 1. Спектры поглощения: *1* — чистого аценафтена; *2* — аценафтеновой фракции

дородов, образовавшихся после дегидрогенизации туймазинского керосина химическими методами, не производилась из-за малого количества продукта и сложности его состава (табл. 4).

Исследование состава типов вторичных ароматических углеводородов проводилось по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области. Спектры поглощения ароматических фракций в ближней ультрафиолетовой области получались методом фотографической фотометрии. Съемка



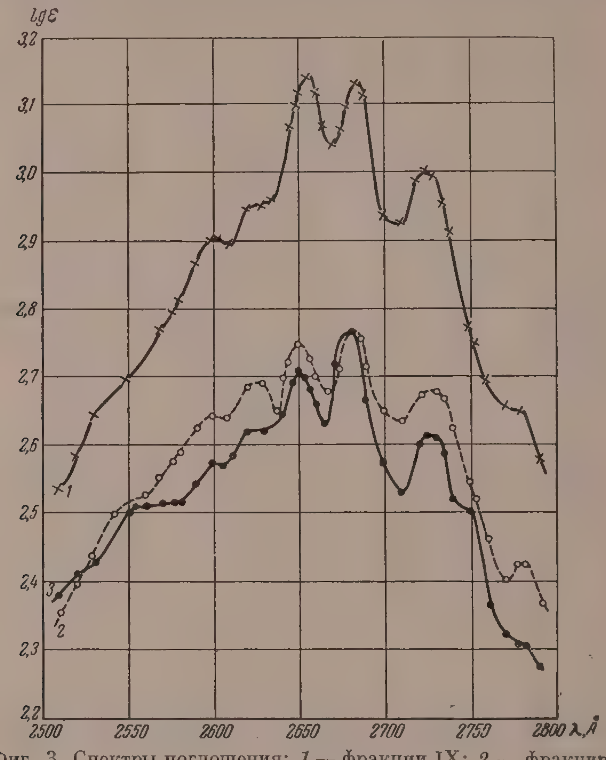
Фиг. 2. Спектры поглощения: *1* — фракция VI; *2* — фракция IV; *3* —фракция I—III

спектров производилась на среднем кварцевом спектрографе. Ослабление света, проходящего через растворитель, и нанесение марок почернения осуществлялось при помощи вращающегося сектора. Спектры поглощения первых шести фракций вторичных ароматических углеводородов туймазинского керосина обнаружили большое сходство как по положению полос, так и по их относительной интенсивности (фиг. 2). Ввиду того, что различие в спектрах поглощения первых трех фракций лежало в пределах ошибок измерения, спектры поглощения фракции I—III представлены на фиг. 2 одной кривой. Наиболее интенсивные максимумы соответствуют длинам волн 2650 и 2685 Å; заметные максимумы соответствуют длинам волн 2600, 2620 и 2730 Å; на 2780 Å наблюдается точка перегиба (плечо), характерная для всех пяти спектров поглощения. Положение и характер полос поглощения свидетельствуют о том, что исследуемые фракции представляют собой замещенные бензола.

Спектры поглощения последующих фракций имеют вид, аналогичный спектрам первых шести фракций. Начиная с фракции I, расчет спектров поглощения выполнялся при помощи характеристических кривых (без учета фактора контрастности для различных участков спектра). Этот метод расчета несколько изменил форму кривой поглощения. Спектры поглощения фракций VII и VIII в общем имеют те же особенности, которые наблюдаются в спектрах предыдущих фракций (фиг. 3).

Сравнение спектров поглощения восьми фракций туймазинского керосина со спектрами индивидуальных алкилбензолов показало, что эти фракции содержат алкилбензолы с различным положением замещающих групп. При определении присутствия того или иного вида алкилбензолов учитывалось не только положение максимумов поглощения и их отно-

сительная высота, но и абсолютные значения коэффициентов поглощения для каждого типа алкилбензолов. Известно [12], что моноалкилбензолы имеют наименьшие значения коэффициентов поглощения, орто- и мета-



Фиг. 3. Спектры поглощения: *1* — фракции IX; *2* — фракции VIII; *3* — фракции VII

изомеры — несколько бо́льшие значения, чем монозамещенные, а паразамещенные, 1, 2, 4- и 1, 2, 4, 5-изомеры имеют чрезвычайно высокие значения коэффициентов поглощения, 1, 2, 3-, 1, 3, 5-, 1, 2, 3, 4-, 1, 2, 3, 5-, пента- и гексазамещенные бензолы обладают поглощением того же порядка, что 1, 2- и 1, 3-замещенные. В работе [13], посвященной исследованию полиметилбензолов с C_9—C_{10}, приводятся данные по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области 15 индивидуальных алкилбензолов, кипящих в пределах 150—180°. Спектры поглощения этих углеводородов объединены по типам: монозамещенные (тип. А), мета-, орто-, 1, 2, 3-, 1, 3, 5-замещенные (тип В) и паразамещенные вместе с 1, 2, 4-триметилбензолом (тип С). Каждый из этих типов характеризуется не только постоянством положения основных максимумов поглощения, но и близкими средними значениями коэффициентов поглощения для всей полосы поглощения.

Для расшифровки спектров поглощения фракции вторичных туймазинских ароматических углеводородов были использованы данные работы [13] и имеющиеся литературные данные по спектрам поглощения алкилбензолов, кипящих в интервале от 100 до 300° [12, 14—20]. Оказалось, что положение максимумов поглощения и средние значения (ε_λ) для алкилбензолов, находящихся в интервале температур кипения 100—300°, остаются неизменными, и, следовательно, установленные в работе [13] средние «типовые» спектры поглощения могут быть использованы для

установления основных видов замещения алкилбензолов во фракциях с температурами кипения от 200 до 300°. Задача определения относительных количеств различных типов алкилбензолов в исследуемых керосиновых фракциях в настоящее время неразрешима, так как имеющиеся данные по спектрам поглощения индивидуальных ароматических углеводородов крайне неполны и получены на различной аппаратуре.

Ультрафиолетовые спектры поглощения фракции дегидрогенизата туймазинского керосина указывают на присутствие следующих гомологов бензола:

1) моноалкилбензолы, преимущественно с разветвленными алкильными цепями (максимум 2600 Å, плечо в области 2540—2550 Å);

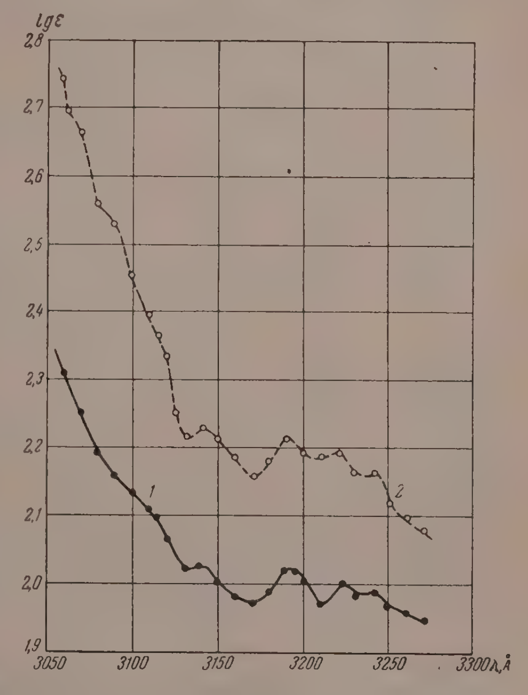
2) пара- и метазамещенные бензолы (максимумы 2600, 2650, 2680 и 2730 Å);

3) 1,3,5-триалкилбензолы (максимумы 2625, 2650 2680 Å);

4) 1, 2, 3, 5- и 1, 2, 3, 4-тетраалкилбензолы (максимумы 2680, 2730, 2770 Å и 2650, 2680, 2735, 2780 Å соответственно).

По спектрам поглощения не обнаружены во фракциях вторичной туймазинской ароматики: ортозамещенные бензолы, 1, 2, 4- и 1, 2, 3-триалкилбензолы, 1, 2, 4, 5-тетраметилбензол, пента- и гексаметилбензолы.

Несколько фракций (II—V, VII—X), имевшихся к количествах 6—8 *мл*, были исследованы по спектрам комбинационного рассеяния. Как правило, уже высшие бензиновые фракции становится трудно исследовать по спектрам комбинационного рассеяния из-за яркой флуоресценции. Однако спектры комбинационного рассеяния керосиновых фракций имели незначительный фон, что позволило измерить до 30—40 линий в спектре. Возможно, что многократное пропускание продукта через силикагель освободило его от примесей, дающих флуоресценцию при съемке.



Фиг. 4. Спектры поглощения: *1* — фракции XV; *2* — фракции XVII

Спектры комбинационного рассеяния всех исследованных фракций имели одинаковые значения комбинационных частот и близкие значения интенсивности линий, что свидетельствует об их близком составе (табл. 5). Расшифровка спектров комбинационного рассеяния показала, что фракции вторичных туймазинских ароматических углеводородов содержат большое количество монозамещенных бензола, мета- и паразамещенные и полизамещенные алкилбензолы. По спектрам комбинационного рассеяния не обнаружены 1, 2, 3-триалкилбензолы; ортоизомеры не очевидны. Таким образом, выводы по спектрам поглощения об основных типах алкилбензолов фракций вторичных ароматических углеводородов и данные по спектрам комбинационного рассеяния находятся в хорошем согласии.

Спектр поглощения фракции IX (фиг. 3) имеет аномально высокие

Расшифровка спектров комбинационного рассеяния керосиновых фракций

	Комбинационные				
ароматич. фракции	монозамещенные [22]	метазамещенные [22]	ортозамещенные [22]	паразамещенные [22]	1,2,4-замещенные [22]
224 (1,д)					
262 (0,5)					
321 (0)					
458 (0)					
502 (0)					
520 (1)					
552 (1,д)					
586 (1,дв)					
620 (2,р)	616(VI)				
642 (1,5)				640(IV)	
678 (0)					
715 (1,5)		716(II)	710(I)		735(I)
739 (2,ш)					
804 (1,д)				800(I)	
839 (1,д)					
1000 (10,р)	{ 1000(I)	1000(I)			
1030 (3)	1030(III)		1035(II)		
1054 (1)					
1062 (1)					
1080 (0)*					
1106 (2,д)*					
1118 (1,д)*					
1158 (2)			1160(V)		
1182 (0)*					1185(IV)
1203 (3,ш)	1200(IV)			1200(II)	
			1215(III)		
1244 (1)		1245(III)			1245(II)
1280 (0)*					
1294 (2)					
1302 (2)					
1335 (1)					
1347 (1)					
1381 (2)					
1440 (5,ш)					
1456 (4,ш)					
1555 (0,д)					
1583 (1)	1585(V)	1595(V)			
1610 (6)	1604(II)	1610(IV)	1605(IV)		
1616 (4)				1615(III)	1625(III)

Примечание. Спектры снимались от возбуждающей линии ртути 4358 Å
Обозначения: д — диффузная линия; дв — двойная; р — резкая; ш — широкая.
Характеристические линии комбинационного рассеяния взяты из работы [22], в кото-
ного типа молекул приближенно характеризует относительную интенсивность. Наибо-
сивная — цифрой II и т. п. Интенсивности, обозначенные одинаковыми цифрами,
последующих индивидуальных углеводородов интенсивности приведены в 10-балльной
1600 $см^{-1}$). Линии, отмеченные значком*, могут быть объяснены комбинационными

значения коэффициентов поглощения и несколько отличное положение основных максимумов по сравнению с положением максимумов в преды дущих фракциях, что нельзя объяснить наложением спектров поглощения различных алкилзамещенных бензола. Для проверки присутствия нафталинов и его гомологов в этой фракции был снят спектр поглощения в длинноволновой области (3000—3300 Å) с концентрацией, равной 0,7 вес. %. В области 3100—3250 Å были обнаружены четыре максимума

Таблица 5

вторичных ароматических углеводородов туймазинского керосина

частоты в $см^{-1}$					
1,3,5-замещенные [22]	1,2,4,5-замещенные (дурол) [23]	1,2,3,4-замещенные (пренитол) [23]	1,2,3,5-замещенные (изодурол) [23]	пентаметилбензол [23]	гексаметилбензол [23]
			232(7)		229(1)
	260(6)	268(5)			
		322(8)			
		463(7)		453(6)	455(2)
	508(9)	510(5)			508(1)
					550(6)
			573(12)	568(10)	
		641(11)			
				682(7)	
	735(10)		736(8)		
1000(I)					
		1259(10)			
	1262(8)				
1296(II)			1293(8)	1290(8)	1294(6)
	1380(7)	1384(7)	1380(9)	1382(7)	1385(2)
	1449(4,ш)				
	1560(4,ш)				
		1586(5)			
		1606(5)	1614(7)		
1615(III)	1620(5)				

(синяя линия). Интенсивности оценены визуально и приведены в скобках.
В спектрах сравнения римская цифра в скобках означает условную интенсивность.
рой они изображены в виде схематических рисунков. Высота линии в спектре отдель-
лее интенсивная линия в каждом данном спектре обозначена цифрой I, менее интен-
в различных спектрах не являются сравнимыми. Для 1,2,4,5-тетраметилбензола и всех
визуальной шкале: 1,2,3-замещенные бензолы не проходят по спектру (нет линии
линиями 2650—3060 $см^{-1}$ от фиолетовой возбуждающей.

поглощения: 3140, 3190, 3220 и 3242 Å. Точно такие же максимумы были обнаружены в спектрах фракций X—XIII при концентрациях 0,6% и в спектрах фракций XIV—XVII при концентрациях 0,06%. Спектры поглощения для фракций XV и XVII приведены на фиг. 4. Наблюдаемые максимумы поглощения указывают на то, что гомологи нафталина, обнаруженные в перечисленных фракциях дегидрогенизата туймазинского керосина, имеют очень близкий состав.

Сопоставляя полученные максимумы поглощения (фиг. 4) со спектрами поглощения индивидуальных нафталинов [21], получаем, что в туймазинских вторичных ароматических углеводородах содержатся: 1,6-, 1,7-, 2,6-диметилнафталины и 1,3,5-триметилнафталины как наиболее вероятные. Не исключено также, что в этих фракциях присутствуют 1,2-, 1,3-диметилнафталины и 2-метилнафталин. С уверенностью можно сказать, что в исследованных фракциях отсутствуют 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3- и 2,7-диметилнафталины. Спектр поглощения фракции XII несколько отличается от спектров поглощения остальных фракций, содержащих нафталины. В этой фракции можно ожидать присутствия 1, 3, 7- и 1, 2, 5-триметилнафталинов. По спектрам поглощения можно примерно оценить количество нафталинов в исследованных фракциях; оно составляет 0,001% для фракций IX—XII и ~0,01% для фракций XV—XVII.

Многократное резделение ароматических углеводородов на силикагеле обеспечивает отбор фракций в узком интервале показателей преломления и в значительной степени концентрирует их по типам. Это облегчает исследование их по спектрам поглощения и позволяет получать удовлетворительные спектры комбинационного рассеяния. Крайне желательно в дальнейшем подвергать разделению по температурам кипения фракции, отобранные по показателям преломления.

ВЫВОДЫ

1. Ввиду того, что структура гексаметиленовых углеводородов в принятых условиях дегидрирования, повидимому, не подвергается существенным изменениям, можно считать, что полученные ароматические углеводороды соответствуют нафтеновым углеводородам.

2. В результате исследования ароматических углеводородов, выделенных из дегидрогенизата по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области, установлено, что керосин туймазинской (девонской) нефти содержит:

а) алкилзамещенные циклогексана, среди которых имеются монозамещенные с разветвленными цепочками, пара- и метаизомеры, трехзамещенные типа 1, 3, 5-, 1, 2, 4- и тетразамещенные, преимущественно 1, 2, 3, 4- и 1, 2, 3, 5-строения. Не исключено присутствие пента- и гексаметилциклогексанов;

б) дигидроаценафтен, впервые найденный в туймазинской нефти;

в) декалин и его гомологи в количествах ~ 1% от общего количества фракций.

3. Дициклогексил и его гомологи в керосине туймазинской нефти не обнаружены.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
12. VIII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Т. Зонова, Исследование химического состава продукта каталитического крекинга средней фракции дегтя прибалтийских сланцев, Кандидатская диссертация, Институт горючих ископаемых АН СССР, 1954.
2. Н. Д. Зелинский, ЖРХО **43**, 1220 (1911).
3. Л. М. Розенберг, И. С. Генех и П. А. Никитина, Азербайдж. нефт. хоз. **12**, 18 (1953).
4. N. G. Adams, D. M. Richardson, Anal. Chem. **23**, 129 (1951).
5. W. Cocker, B. E. Gross, J. Mc. Cormick, J. Chem. Soc. **1952**, 72.
6. G. F. Seidel, P. H. Müller, H. Schinz, Helv. **27**, 738 (1944).
7. R. P. Linstead, K. O. Michaelis, S. L. Thomos, J. Chem. Soc. **1940**, 1193.
8. Я. И. Денисенко и А. Ф. Набор, ЖОХ **10**, 193 (1940).
9. Л. М. Розенберг и С. С. Нифонтова, Труды Всесоюзного совещания по химии и переработке нефти, Изд. АН Азербайдж. ССР, Баку, 1953, стр. 136.
10. G. Egloff, Physical Constants of hydrocarbons, m., Rein. Publ. Corp. N. Y., 1946.
11. Ганс Мейер, Анализ и определение органических соединений. Изд. ОНТИ, Химтеорет, Л., 1937, стр. 216.

12. H. Conrad-Billroth, Z. phys. Chem. **29**, 170 (1935).
13. M. S. Norris, N. D. Coggeshell, Anal. Chem. **25**, 183 (1953).
14. M. Pestemer, O. Gübitz, Monatsh. **64**, 426 (1954).
15. R. Stair, J. Research NBS **42**, 6, 587 (1948).
16. R. R. Gordon, H. Powell, J. Inst. Petrol. **51**, 263, 439 (1945).
17. A. Rothen, P. A. Levens, J. Chem. Phys. **7**, 11, 981 (1939).
18. F. W. Melpolder, I. E. Woodbridge, J. Am. Chem. Soc. **70**, 935 (1948).
19. H. Pines, G. I. Czajkowski, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3799 (1949).
20 Th. F. Braedley, D. Richardson, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **32**, 965 (1940).
21. R. A. Friedel, M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, N. Y., 1951.
22. H. Sheppard, J. Inst. Petr. **37**, 327, 95 (1951).
23. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952, стр. 329.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 9

С. П. МИЦЕНГЕНДЛЕР, В. Н. КРАСУЛИНА и Л. Б. ТРУХМАНОВА

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДВУЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРОСТЫМИ ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

СООБЩЕНИЕ 1. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА И ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Исследуемые системы включают компоненты, стоящие на противоположных концах ряда средней активности мономеров [1]. Хлоропрен является наиболее активным из всех известных мономеров; его скорость полимеризации примерно в 1000 раз больше скорости полимеризации дивинила и изопрена [2]. Такое резкое различие в скорости полимеризации и исключительная направленность процесса присоединения в положении 1,4 обусловлены сильной поляризацией C = C-связей мономера, вызванной атомом Cl. Действительно, из всех известных двуэтиленовых углеводородов наибольший дипольный момент у хлоропрена. Хлоропрен (M_2) активно сополимеризуется с мономерами, содержащими как положительные (стирол, виниловые эфиры) [3, 4], так и отрицательные заместители (акрилаты) (M_1) [5]. Во всех случаях хлоропрен, являясь наиболее активным компонентом, преобладает в сополимере, и структура сополимеров резко нечередующаяся ($r_1>1$; $r_2<1$). Наоборот, в условиях сополимеризации, протекающей по катионному механизму (в присутствии катализаторов типа Фриделя-Крафтса), хлоропрен является мало активным компонентом и входит в сополимер в незначительном количестве [6].

Винилалкиловые эфиры стоят вместе со сложными виниловыми эфирами в последнем ряду серии средней активности [1]. В отличие от сложных виниловых эфиров основной особенностью простых виниловых эфиров является отсутствие способности полимеризоваться по радикальному механизму. Однако наличие относительно отрицательной C = C-связи обуславливает их способность активно сополимеризоваться с мономерами, обладающими относительно положительной C = C-связью (акрилаты, малеиновый ангидрид, акрилонитрил) [7,8]. Если в системе с участием винилалкиловых эфиров отсутствует полярный эффект, сополимеризация протекает крайне медленно с образованием низкомолекулярных продуктов. Известно, что винилалкиловые эфиры являются регуляторами полимеризации [1, 8].

Второй основной особенностью винилалкиловых эфиров является способность полимеризоваться с большой скоростью в присутствии следов галоидоводорода, галоидов и катализаторов типа Фриделя-Крафтса. Шостаковский [9] в ряде работ показал, что полимеризация винилалкиловых эфиров в присутствии кислот протекает под влиянием возникшей активной молекулы, катализированной протоном по схеме:

$$1)\ CH_2=\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}+HCl\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-Cl\rightarrow[CH_3-\overset{+}{C}H-OR]\overset{-}{Cl}$$

$$2)\ CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{\overset{+}{C}H}}+CH_2=\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{\overset{+}{C}H}}\ldots \text{ и т. д.}$$

Настоящая работа имела целью исследовать влияние хлоропрена на поведение простых виниловых эфиров в условиях радикальной сополимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлоропрен лабораторного изготовления высушивался хлористым кальцием и перегонялся на метровой колонке; т. кип. 59,4°. Винилалкиловые эфиры очищались обычным путем [9]; температура кипения винилизопропилового эфира 58,5°. Эмульсионная сополимеризация проводилась при 40° [2] и при —2—5° с применением окислительно-восстановительной системы из сернокислого железа, глюкозы и пирофосфата [10]. Гомогенная сополимеризация проводилась при 65° в присутствии перекиси бензоила и динитрил-азо-изомасляной кислоты. Продукт полимеризации — белая масса, крайне гетерогенная по составу и свойствам. Дробная фракционировка продукта проводилась постепенным добавлением трехкратного количества ацетона к 3—5%-пому бензольному раствору, затем постепенным добавлением метанола. Более широкую фракцию выделяли непосредственным добавлением трехкратного количества метанола (фракция I). Из оставшегося раствора в течение суток выделялся жидкий слой. Этот продукт после отделения его от растворителя и высушивания представлял собой белый эластичный высокомолекулярный продукт, обогащенный эфиром до 93—98% (фракция II). По отделении фракции II в растворе оставался мазеобразный продукт, содержащий 0,5—2% хлоропрена (фракция III). Все выделенные фракции переосаждались 3 раза и после сушки при комнатной температуре в вакууме анализировались на содержание хлора по Кариусу. В специальных случаях продукты подвергались дробной фракционировке. Молекулярный вес отдельных фракций определялся на осмометре.

I. Низкотемпературная сополимеризация в эмульсии

Исследование эмульсионной сополимеризации хлоропрена и винилизопропилового эфира (табл. 1) показало, что хлоропрен сополимеризуется

Таблица 1

Составы сополимеров, полученных в окислительно-восстановительной системе при —2°

Состав исходной смеси в мол. %		Время полимеризации в часах	Выход сополимера в %	Состав сополимера в мол. %	
хлоропрен	эфир			хлоропрен	эфир
50	50	3,0	17,5	94,5	5,5
50	50	17,0	47,4	94,4	5,6
66	34	19,0	67,3	96,3	3,7
75	25	4,5	13,0	96,2	3,8

с простыми виниловыми эфирами с большой скоростью и преобладает в сополимере согласно значениям констант сополимеризации r_1 и r_2 для этой системы. В согласии с современной теорией, составы полученных сополимеров мало изменяются с изменением температуры (примерно на 2%) (табл. 2).

Вследствие нестойкости простых виниловых эфиров в щелочной * и осо-

* В согласии с литературными данными [2] pH водной фазы после реакции всегда снижалось на 2—3 единицы за счет отщепления незначительного количества HCl.

Таблица 2

Влияние температуры на состав сополимеров, полученных в эмульсии

Состав исходной смеси в мол. %		Температура в °C	Выход сополимера в %	Состав сополимера в мол. %	
хлоропрен	эфир			хлоропрен	эфир
50	50	40	40,0	96,5	3,5
50	50	40	35,0	96,4	3,6
50	50	—2	47,4	94,4	5,6

бенно кислой средах нельзя было проводить исследования при концентрациях эфира выше 50% даже при низкой температуре.

II. Гомогенная сополимеризация

1. Аномалия, наблюдаемая при сополимеризации хлоропрена и винилалкиловых эфиров в блоке. Первые опыты совместной полимеризации хлоропрена с винилизопропиловым и винилэтиловым эфирами в блоке в присутствии перекиси бензоила показали, что процесс, в противовес эмульсионной сополимеризации, протекает не по радикальному механизму. Содержание неактивного компонента эфира в сополимере преобладает по сравнению с активным мономером хлоропрена почти при любом соотношении компонентов. Например, при эквимолекулярном соотношении мономеров содержание хлоропрена в сополимере составляет 22—36% вместо 95% в случае эмульсионной сополимеризации (табл. 3).

Таблица 3

Гомогенная сополимеризация хлоропрена и винилизопропилового эфира при 65°

Состав исходной смеси в мол. %		Время в часах	Выход в вес. %	Средний состав сополимера в мол. %	
хлоропрен	эфир			хлоропрен	эфир
9	91	24,0	63,5	11,4	88,6
20	80	—	20,0	20,3	79,7
34	66	2,0	57,0	8,8	91,2
50	50	2,0	25,5	21,8	78,2
50	50	12,0	41,2	36,0	64,0
66	34	2,0	25,1	32,3	67,7

В отличие от радикальной сополимеризации составы сополимеров крайне нестабильны и изменяются в зависимости от условий полимеризации. Так, присутствие воздуха в системе увеличивает содержание эфира в сополимере. Наоборот, полимеризация в атмосфере азота увеличивает содержание хлоропрена. Аналогичное изменение в составе продукта имеет место при замене перекиси бензоила на динитрил-азо-изомасляной кислоты, который распадаясь, выделяет азот (табл. 4).

2. Образование азеотропной смеси. Очень интересно протекает процесс при молярном соотношении $\frac{\text{эфир}}{\text{хлоропрен}} = \frac{4}{1}$. В этих условиях состав образующегося продукта совпадает с составом исходной смеси при любой

Таблица 4

Влияние условий сополимеризации на состав образующегося сополимера

(мол. соотношение $\frac{\text{хлоропрен}}{\text{эфир}} = 1:1$)

Время полимеризации в часах	Выход в %	Инициатор	В атмосфере	Средний состав сополимера в %: хлоропрена	эфира	Фракция I: выход в %	количество хлоропрена в %	Фракция II: выход в %	количество хлоропрена в %	Фракция III: выход в %	количество хлоропрена в %
12	41,2	Перекись бензоила	Воздуха	36,0	64,0	15,8	89,7	16,2	2,1	9,2	2,9
2	25,5	бензоила	Воздуха	22,0	78,0	8,2	65,5	8,8	1,3	8,5	1,6
2	36,7	Динитрил-азоизомасляной кислоты	Воздуха	67,0	33,0	25,4	96,0	4,2	8,5	7,2	5,0
33,0	26,8	Перекись бензоила	Азота	50,6	49,4	15,4	88,6	8,6	2,0	2,8	2,0
10,5	12,5	Перекись бензоила	Азота	28,3	61,7	5,7	81,6	6,8	1,8	—	—

глубине превращения, т. е. компоненты расходуются равномерно в ходе процесса и образуют сополимер «азеотроп». При большей концентрации эфира, например при молярном соотношении $\frac{\text{эфир}}{\text{хлоропрен}} = \frac{9}{1}$ *мол*, состав продукта довольно близок к составу исходной смеси. Образование «азеотропа» имеет место и в случае винилэтилового эфира (табл. 5).

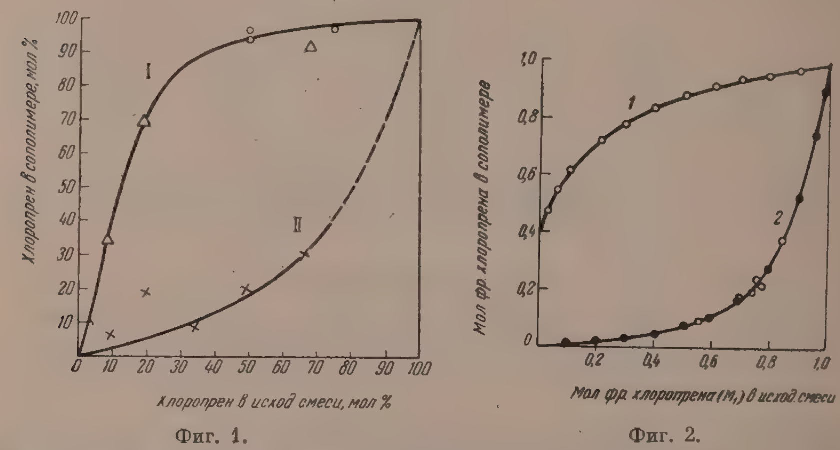
Таблица 5

Постоянство состава сополимера при различной глубине сополимеризации в случае исходной смеси «азеотропа»

Эфир	Содержание хлоропрена в мол. %: в исходной смеси	в суммарном продукте	Выход продукта в %	Примечание
Винилизопропиловый	20	20,3	20	Опыты проводились при 60° в присутствии перекиси бензоила
	20	19,6	39	
	20	17,8	85	
Винилэтиловый	9	9,5	20	
	9	9,7	22	
	20	19,0	15	

3. Сопоставление кривых составов радикальной и катионной сополимеризации. Фиг. 1 иллюстрирует различный механизм процессов, протекающих в эмульсии и в массе при сополимеризации хлоропрена и винилизопропилового эфира. Фиг. 2 иллюстрирует данные Фостера [3] по радикальной и катионной сополимеризации хлоропрена и стирола. Для этой системы содержание хлоропрена, в случае радикальной сополимеризации, составляет 88%, а в случае катионной сополимеризации составляет 7%. При катионном механизме, как уже выше указывалось, хлоропрен крайне неактивен по сравнению с мономерами, содержащими электроположительные заместители.

Сравнение фиг. 1 и 2 показывает аналогичный ход кривых составов для систем хлоропрен — стирол и хлоропрен-винилизопропиловый эфир. Это позволяет сделать заключение, что наблюдаемая аномалия в составах сополимеров, полученных при блочной сополимеризации в присутствии перекиси бензоила, связана с течением процесса по катионному механизму (присущему катализаторам типа Фриделя-Крафтса, некоторым катионнообразующим веществам, а также водородным кислотам).



Фиг. 1. Фиг. 2.

Фиг. 1. Кривые состава сополимеров, полученных: I — в эмульсии; II — в массе
Фиг. 2. Кривая состава сополимеров хлоропрен-стирол (по Фостеру): *1* — радикальная сополимеризация ($r_1 = 6,3$; $r_2 = 0,005$); *2* — катионная сополимеризация ($r_1 = 0,24$; $r_2 = 15,6$)

4. О возможности катионной сополимеризации в условиях нашего исследования. Виллиям и Валкер [11] показали, что при сушке хлоропрена хлористым кальцием остаются следы воды, которые, как и воздух, влияют на полимеризацию хлоропрена. Применяемый нами хлоропрен высушивался хлористым кальцием и несомненно содержал следы влаги, которые при взаимодействии с хлоропреном и обусловили образование HCl, на что указывалось выше. Как известно, винилалкиловые эфиры с большой скоростью полимеризуются в присутствии следов HCl. Начальными центрами полимеризации, согласно схеме Шостаковского, являются положительно заряженные молекулы эфира. Из приведенных выше данных Фостера видно, что и хлоропрен способен присоединяться к цепи, оканчивающейся карбониевым ионом, хотя в значительно меньшей мере. Эти литературные данные позволяют объяснить возможность катионной сополимеризации в условиях нашего исследования.

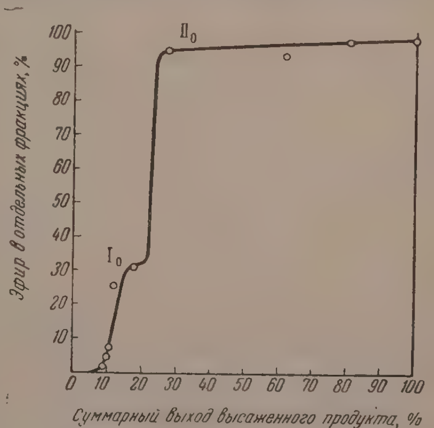
5. Фракционировка продуктов сополимеризации. Фракционировка полученных сополимеров показала (табл. 4), что они представляют собой смесь сополимеров, резко отличающихся как по составу, так и по свойствам, и поэтому легко отделяющихся друг от друга. При эквимолекулярном соотношении компонентов один сополимер (фракция I) как по составу, так и по свойствам отвечает продукту радикальной сополимеризации. Среднее содержание хлоропрена в этой фракции составляет 65—90%. Сополимер не растворяется в ацетоне. Второй сополимер, являющийся основным продуктом, по составу и свойствам отвечает продукту катионной сополимеризации. Содержание хлоропрена составляет 1—2 %, и сополимер хорошо растворим в ацетоне (фракции II и III). Наибольший интерес представляла фракционировка сополимера «азеотропа», у которого суммарный состав совпадает с составом исходной смеси при любой глубине превращения (табл. 5).

Таблица 6

Дробная фракционировка сополимера «азеотропа» со средним составом 19,6% хлоропрена и 80,4% эфира

Фракции	Содержание фракции в мол. %	Состав фракции в вес. %		Молекулярный вес
		хлоропрен	эфир	
I	9,05	98,5	1,5	60 000
II	0,67	95,6	4,4	
III	0,73	93,0	7,0	
IV	2,40	74,5	25,5	45 000
V	4,60	69,4	30,6	
VI	1,60	60,5	39,5	
VII	7,60	5,0	95,0	90 000
VIII	34,90	6,2	93,8	
IX	19,20	2,0	98,0	60 000
X	19,25	0,5	99,5	Текучий низкомолекулярный продукт

Для этого сополимера была проведена дробная фракционировка и выделены 10 фракций (табл. 6 и фиг. 3). Оказалось, что кривая фракционировки этого продукта «азеотропа» также типична для смеси сополимеров, резко различающихся по составу. Кривая состава (I) типична для сополимера радикального типа. Кривая состава (II) типична для сополимера катионного типа. Особенность такого процесса комбинированной сополимеризации заключается в том, что компонент, не активный для одного процесса, является крайне активным компонентом другого процесса. Такая связь сосуществующих двух параллельных процессов обусловливает то, что в начальный момент для каждого из этих процессов концентрация активного компонента в исходной смеси является минимальной и увеличивается в ходе процесса.



Фиг. 3. Изменение состава фракций в ходе высаживания

Изложенное выше позволяет считать, что минимальное содержание хлоропрена на кривой состава сополимера I соответствует начальному составу радикального сополимера (I). Этот состав соответствует полученным значениям констант r_1 и r_2 для радикальной сополимеризации системы: $r_1 = 0{,}164$; $r_2 = 11{,}45$ (табл. 7). Минимальное содержание эфира на кривой состава сополимера (II) соответствует, повидимому, начальному составу сополимера (II) (отмечены на фиг. 3 I_0 и II_0).

Увеличение расхода эфира в ходе процесса на образование сополимера (II), повидимому, компенсируется уменьшением расхода эфира в ходе процесса на образование сополимера (I). Этим и объясняется равномер-

Таблица 7

Экспериментальные данные, на основании которых были рассчитаны r_1 и r_2 системы при 80° в присутствии инициатора динитрил-азо-изомасляной кислоты

Опыты	Начальный состав реакционной смеси в мол. %		Выход сополимера в %	Содержание хлоропрена в сополимере в мол. %	Наличный состав реакционной смеси в мол. %	
	хлоропрен $\overset{\circ}{M}_2$	эфир $\overset{\circ}{M}_1$			хлоропрен M_2	эфир M_2
2	67,78	32,22	36,04	91,90	34,08	30,12
7	19,00	81,00	15,13	69,42	8,74	76,34
6	8,99	91,01	21,44	34,94	1,66	77,83

ный валовой расход мономеров в ходе процесса при азеотропной исходной смеси.

Таким образом, определение «азеотроп» относится не к раздельным сополимерам (I) и (II), а к суммарному продукту. Образование сополимера «азеотропа» указывает, что оба процесса протекают одновременно. На параллельное течение процесса указывает также одновременное изменение содержания фракции (I), (II) и (III) с увеличением глубины полимеризации (табл. 4).

Таблица 8

Дробная фракционировка сополимера со средним составом хлоропрена 11,4%, винилизопропилового эфира 88,6%; глубина превращения 63,5%

Фракции	Осадитель	Выход фракции в %	Состав фракции в мол. %	
			хлоропрен	эфир
I	Ацетон	1,0	93,6	6,4
II	Ацетон	1,2	91,0	9,0
III	Метанол	18,8	43,5	56,5
IV	»	55,0	2,0	98,0
V	»	24,0	0,5	99,5

В табл. 8 представлены данные по фракционировке сополимера, полученного при молярном составе исходной смеси 91% эфира и 9% хлоропрена (близка к азеотропной смеси).

Фракция (III) соответствует начальному составу радикального сополимера, согласно значениям констант сополимеризации r_1 и r_2 (табл. 7). При увеличении глубины процесса радикальный сополимер обогащается хлоропреном свыше 90% за счет обогащения хлоропреном исходной смеси, что также является результатом одновременного протекания катионной сополимеризации, при которой главным образом расходуется эфир.

Непосредственное доказательство сосуществования радикального и катионного механизмов сополимеризации

Если в условиях нашего исследования действительно имеет место сосуществование радикальной и катионной сополимеризации, то можно направить процесс в желаемую сторону путем ингибирования одного из процессов. Действительно, при эквимолекулярном соотношении мономеров при введении в реакционную смесь 1% ингибитора радикальной сополимеризации (хинон) был получен продукт, типичный для катионного механизма, как и в случае катионной сополимеризации системы хлоропрен-

Таблица 9

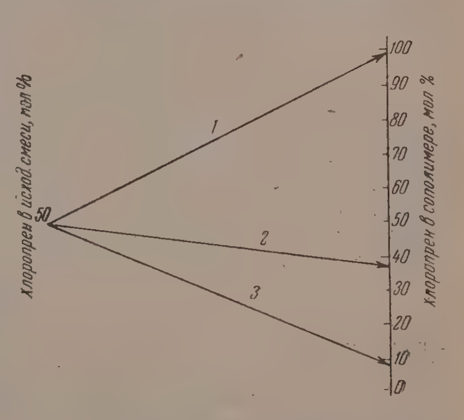
Изменение направления процесса в зависимости от природы добавленного ингибитора

№ ампул	Добавление хинона	Добавление спирта	Время полимеризации в часах	Выход сополимера в %	Средний состав сополимера в мол. %	
					хлоропрен	эфир
1	—	—	12,0	41,2	36,0	64,0
2	+	—	15,5	46,2	7,6	92,4
3	+	—	24,0	50,0	12,4	87,6
4*	—	+	6,5	16,8	98,5	1,5
5**	—	+	6,5	32,5	98,3	1,7

* Инициатор — динитрил-азо-изомасляной кислоты, температура 80.
** Проведен в эмульсии.

стирол: средний процент хлоропрена составляет 7—12 в зависимости от глубины полимеризации (опыты 2 и 3 табл. 9).

При введении $\sim 10\%$ ингибитора катионной сополимеризации винилалкиловых эфиров (спирта) был получен сополимер, типичный для радикального механизма, как и при эмульсионной сополимеризации (опыты 4 и 5 табл. 9) (фиг. 4). Таким образом можно регулировать этот сложный процесс и получать высокомолекулярные продукты, обогащенные эфиром или хлоропреном.



Фиг. 4. Изменение направления процесса в зависимости от природы добавленного ингибитора: *1* — добавка спирта — ингибитор катионной сополимеризации; *2*—без добавок; *3*—добавка хинона — ингибитор радикальной сополимеризации

Влияние звеньев хлоропрена (M_2) на активность полимерного радикала винилизопропилового эфира (M_1)

Одним из основных положений современной теории сополимеризации является допущение, что активность полимерного радикала зависит только от строения последнего звена и не зависит от остальных звеньев цепи (I). Однако среди исследованных к настоящему времени сотен систем имеется уже ряд факторов [12—15], указывающих на влияние и остальных звеньев цепи, особенно предпоследнего звена. Это влияние проявляется особенно ярко при участии мономера с полярными группами.

Значительно ранее одним из нас было показано на примере сополимеризации систем винилацетат (M_1) — малеиновый ангидрид и его производных [12—13] о влиянии звена полярной молекулы винилацетата (M_1) на активность полимерного радикала (M_2) и участие его в образовании связи — M_2 — M_2 — в цепи сополимера. При радикальной сополимеризации хлоропрена и винилизопропилового эфира (в присутствии спирта) нами наблюдалось аналогичное явление: процесс не описывается частным уравнением

$$\frac{dM_1}{dM_2} = 1 + \frac{1}{r_2} \cdot \frac{M_1}{M_2}$$

для случая, когда $K_{M_1M_1^\circ}=0$, а описывается уравнением для общего случая с участием 4 элементарных реакций

$$\frac{dM_1}{dM_2}=\frac{M_1}{M_2}\cdot\frac{r_1M_1+M_2}{r_2M_2+M_1}.$$

Полученные нами значения констант $r_1=0{,}164\pm0{,}043$ и $r_2=11{,}45+0{,}54$ показывают значительную активность радикала (M°_1) в отличие от его поведения при взаимодействии с другими мономерами. Как известно, во всех исследованных до сего времени системах с участием винилалкиловых эфиром (M_1) константа r_1 равна нулю. В соответствии с рассчитанными нами константами системы можно получить сополимеры с содержанием эфирных звеньев свыше 50% * (табл. 7). Повидимому, такое изменение свойств винилалкиловых эфиров обусловлено присутствием сильно полярной молекулы хлоропрена.

Основные свойства полученных новых сополимеров

Сополимеры как радикальной, так и катионной сополимеризации представляют собой белые эластичные продукты с молекулярным весом от 60 до 90 тыс. Исключение составляет последняя низкомолекулярная фракция, выделенная после удаления растворителя, она содержит 99,0—99,5% звеньев эфира и 0,5 — 1% хлоропрена. Оба типа сополимеров, содержащих 80—90% хлоропрена в одном и 2—6% в другом, теряют эластичность при хранении. При нагревании эластичность вновь восстанавливается. Это, повидимому, связано с легкостью кристаллизации цепей, обладающих правильной структурой [16], как и в случае самого полихлоропрена. Особенно интересны продукты катионной сополимеризации. Наличие 2% хлоропреновых звеньев в полиэфирной цепи резко отличает эти высокомолекулярные эластичные продукты от продуктов раздельной полимеризации винилалкиловых эфиров, являющихся, как известно, низкомолекулярными текучими веществами [17]. Предварительные определения физико-механических свойств показывают, что эти сополимеры являются высокоэластичными, маслостойкими каучуками. Однако механическая прочность их незначительна.

ВЫВОДЫ

1. Исследована сополимеризация хлоропрена с винилизопропиловым эфиром в эмульсии и в массе при различных температурах.

2. В присутствии инициаторов, типичных для радикальной сополимеризации, имеет место сосуществование двух механизмов: а) сополимеризация по радикальному механизму и б) сополимеризация по катионному механизму.

3. Соотношение количества сополимеров радикального и катионного типа значительно зависит от условий ведения полимеризации. При любых условиях сополимер катионного типа преобладает.

4. Найдены условия, которые позволяют направить процесс по одному механизму и получать либо сополимеры, обогащенные эфиром до 95—98% с молекулярным весом 60—90 тыс., либо сополимеры, обогащенные хлоропреном до 80—90% с молекулярным весом 60 тыс.

5. Определены константы радикальной сополимеризации системы $r_1=0{,}164\pm0{,}043$; $r_2=11{,}45\pm0{,}54$. Дано объяснение наличия двух констант как результат влияния предпоследнего звена (M_2).

6. Составы эмульсионных сополимеров соответствуют механизму радикальной сополимеризации.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
29. VII. 1955

* При сополимеризации даже с акрилатами содержание винилалкиловых эфиров не превышает 50% [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **66**, 9, 1594 (1948).
2. О. Б. Литвинов, Технология синтетических каучуков, Химиздат, 1950.
3. F. R. Mayo, F. M. Lewis, W. Hulse, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4, 1523 (1948).
4. Л. Б. Трухманова, Кандидатская диссертация, Институт высокомолекулярных соединений, Л., 1954.
5. K. W. Doak, D. L. Dieneen, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1084 (1951).
6. F. C. Foster, J. Polym. Sci. **5**, 3, 363 (1950).
7. М. Ф. Шостаковский и Л. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 133.
8. К. Шильдкнехт, Простые виниловые эфиры, Мономеры, Сб. статей, ИЛ, М., 1953.
9. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, 1952.
10. W. H. Shearon I. P. Mc Kenzie, M. E. Samuels, Ind. Eng. Chem. **40**, 769 (1948).
11. J. Williams, H. W. Walker, Ind. Eng. Chem. **25**, 199 (1933).
12. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и Б. Н. Поляцкина, ЖПХ **23**, 512 (1950).
13. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и В. А. Чеховская, ЖПХ **24**, 485 (1951).
14. W. G. Barb, J. Polym. Sci. **11**, 117 (1953).
15. G. E. Ham, J. Polym. Sci. **14**, 87 (1954).
16. W. Chalmers, Can. J. of Research. 7, 4, 472 (1932).
17. Э. И. Барг, Технология пластических масс, Госхимиздат, Л., 1954, стр. 291.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

П. А. БАЖУЛИН, А. И. СОКОЛОВСКАЯ, Н. А. БЕЛИКОВА, А. Л. ЛИБЕРМАН и А. Ф. ПЛАТЭ

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 9*. СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ НЕКОТОРЫХ НАФТЕНОВ

В настоящем сообщении приводится ряд новых данных, относящихся к изучению спектров комбинационного рассеяния пяти углеводородов нафтенового и одного углеводорода ароматического ряда. Большинство этих углеводородов относится к числу трудно синтезируемых.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Все измерения были проведены на спектрографе ИСП-51 с камерой $f = 270$ *мм*. Методика определения частот и интенсивностей сохранилась той же, что и в предыдущих сообщениях [1—7].

Ниже приведены данные по частотам и интенсивностям шести углеводородов. Для каждого углеводорода кратко приведен способ его получения и даны основные константы (температура кипения, удельный вес, показатель преломления). Все данные об интенсивностях, приводимые в настоящем сообщении, выражены в несколько уточненной шкале [8]. Для характеристики линий введены следующие обозначения: ш — широкая; р — резкая; фон — линия расположена на фоне значительной интенсивности; дв — двойная; (?) — возможно, что линия является повторением от другой возбуждающей.

Цис-1-метил-2-н. бутилциклопентан. Синтезирован, наряду с трансизомером, при взаимодействии 2-метилциклопентанона-1 с н.бутилмагнийбромидом с последующей дегидратацией образовавшегося спирта (с иодом) и гидрогенизацией полученного метил-н.бутилциклопентена-1 на холоду в присутствии платинированного угля, активированного хлористым палладием. После очистки полученного препарата хроматографической адсорбцией на силикагеле смесь стереоизомеров была разделена перегонкой в вакууме на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок [9]: т. кип. 175° (760 *мм*); 78,7° (28 *мм*); n_D^{20} 1,4381; d_4^{20} 0,7980; найдена *MR* 46,15; вычислено для $C_{10}H_{20}$ *MR* 46,18. Индивидуальный стереоизомер выделен впервые.

$\Delta\nu$: 277(8, ш), 297(8, ш), 372(5), 382(5), 423(3, ш), 460(1, ш), 501(3), 511(2), 520(2), 724(1), 758(9), 778(11), 805(5), 820(5), 836(8), 869(6), 888(29,ш,дв), 922(12), 960(0), 980(10, ш), 1018(8), 1054(15, дв), 1088(12), 1120(9), 1150(5), 1191(8, ш, дв), 1240(2), 1268(6, ш), 1300(18,ш, дв), 1350(4, ш), 1446(50), 1460(70), 1472(20, ш), 2813(0), 2855(150), 2871(300), 2895(150, фон), 2908(280, фон), 2932(280), 2960(290).

Транс-1-метил-2-н. бутилциклопентан. Получен вместе с цисизомером и выделен перегонкой на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок (см. выше): т. кип. 169,4—169,5°; 74,0—74,1° (28 *мм*); n_D^{20} 1,4321; d_4^{20} 0,7847; найдена *MR* 46,37; вычислено для $C_{10}H_{20}$ *MR* 46,18. Индивидуальный стереоизомер выделен впервые.

---

* Сообщение 8 опубликовано в Изв. АН СССР, серия физическая [8].

Δν: 237(7, ш), 248(7,ш), 288(7, ш), 333(5), 378(6), 404(0), 424(4), 504(9), 525(3), 552(4), 600(4, ш), 762(2), 777(7), 798(2), 813(6, ш), 873(8, ш,дв), 895(24, р), 905(10), 925(3), 987(2,ш),1001(8), 1033(4), 1059(9), 1084(11), 1093(11), 1138(9,ш,дв), 1185(7, ш), 1220(2, ш), 1242(0), 1270(3), 1296(13, ш), 1343(8), 1377(4), 1441(30), 1450(50), 1461(40), 2731(5, ш), 2854(200), 2868(300), 2908(240, фон), 2923(200, фон), 2940(240, фон),2960(270).

Цис-1-метил-4-этилциклогексан. Синтезирован, наряду с транс-изомером, из *p*-бромтолуола через 1-метил-4-этилбензол (по Вюрцу) с гидрированием последнего над платинированным углем при 175°. Полученный 1-метил-4-этилциклогексан был очищен хроматографической адсорбцией на силикагеле и отделен от транс-изомера перегонкой на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок [10]; т. кип. 152,6°; n_D^{20} 1,4374; d^{20} 0,7969; найдено *MR* 41,53; вычислено для C_9H_{18} *MR* 41,56. Индивидуальный стереоизомер выделен впервые.

Δν: 202(2, ш), 305(0), 368(15), 392(3), 410(3), 443(10), 468(5), 489(4), 590(1), 631(31), 738(15, р), 753(34), 766(15), 781(32), 817(20), 896(4), 909(2), 951(5), 966(10), 1004(10, ш), 1028(8), 1044(8), 1059(31), 1103(10, ш, дв), 1163(19), 1195(6), 1206(6), 1264(37), 1288(3), 1308(3), 1348(19), 1439(46), 1459(46), 2853(220), 2880(100, фон), 2905(100, фон), 2924 (200, ш), 2930(270, ш), 2959(50).

Транс-1-метил-4-этилциклогексан. Получен вместе с цис-изомером и выделен перегонкой на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок (см. выше): т. кип. 149,1°; n_D^{20} 1,4304; d_4^{20} 0,7798; найдено *MR* 41,85; вычислено для C_9H_{18} *MR* 41,56. Индивидуальный стереоизомер выделен впервые.

Δν: 201(0), 242(0), 280(2), 306(5), 345(38), 378(1), 402(2), 441(2), 454(27), 477(23), 508(0), 754(65), 778(43), 841(3), 913(8), 967(5), 991(8), 1014(5), 1031(10), 1069(65), 1108(3,ш), 1166(26), 1175(23), 1195(0, ш), 1251(41), 1275(2), 1306(11), 1345(24), 1354(30), 1442(36, ш), 1457(60), 2672(3, ш), 2846(290), 2873(160,ш),2909(160, ш), 2932(240), 2959(100, ш).

н. Гексилбензол. Синтезирован взаимодействием н.амилмагнийбромида мида с циклогексаном, дегидратацией образовавшегося спирта и гидрированием на холоду с платинированным углем, активированным платинохлористоводородной кислотой. Полученный препарат был очищен хроматографированием на силикагеле и перегнан в вакууме на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок: т. кип. 123,5—123,7° (40 *мм*): n_D^{20} 1,4464; d_4^{20} 0,8077; найдена *MR* 55,61; вычислена для $C_{12}H_{24}$ *MR* 55,42. Литературные данные [11]: т. кип. 224,0°; n_D^{20} 1,4462; d_4^{20} 0,8076.

Δν: 228(4, ш, фон), 255(4, ш, фон), 406(2, ш), 446(8), 495(0), 510(0), 524(0), 744(2), 776(19), 793(19), 811(4, ш), 844(21), 894(4, ш), 931(2, ш), 979(5, ш), 1033(36), 1053 (6, фон), 1082(10), 1104(6, ш), 1120(6, ш), 1157(8, ш, дв), 1182(2, ш), 1203(0), 1261(28, ш), 1301(16, ш, дв), 1348(11), 1366(4), 1393?(2), 1445(75), 1460(10, ш), 2667(5, ш), 2728 (2,ш), 2842(260, ш), 2853(260, ш), 2875(100), 2892(100, фон), 2919(170), 2933(170), 2959(50).

н. Гексилбензол. Синтезирован взаимодействием н. амилмагнийбромида с бензальдегидом, превращением образовавшегося 1-фенилгексанола-1 в ацетат и пиролизом последнего при 425° в 1-фенилгексен-1, который был прогидрирован на холоду над палладированным углем, активированным хлористым палладием. Полученный препарат был перегнан в вакууме на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок: т. кип. 126,8—126,9° (39 *мм*); n_D^{20} 1,4872; d_4^{20} 0,8576. Литературные данные [11]: т. кип. 226,1°; n_D^{20} 1,4864; d_4^{20} 0,8575.

Δν: 233(25, ш, фон), 259(5, ш), 353(0, ш), 394(0, ш), 510(0, ш), 526(0, ш), 569(2, ш), 594(2, ш), 622(37), 749(23), 786(10), 802(5), 816(20), 842(6), 864(4), 892(7), 902(8), 938(0), 1003(250), 1031(60), 1065(8), 1076(8), 1113(14, ш), 1155(22), 1183(15, дв), 1202(38), 1304(24, ш), 1339(0), 1444(38, ш), 1453(30, ш), 1584(20),1606(65), 2857(110), 2879(60, фон), 2904(130, ш, фон), 2935(120, фон), 2965(30), 3050(50, ш), 3065(140), 3075(100, ш).

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе исследуются впервые спектры комбинационного рассеяния стереоизомерных форм (цис- и транс-) 1-метил-4-этилциклогексана и 1-метил-2-н.бутилциклопентана. В табл. 1 приведено сопоставление частот и интенсивностей наиболее интенсивных линий цис- и транс-изомеров 1-метил-4-этилциклогексана.

Таблица 1

№ по пор.	1-Метил-4-этилциклогексан			
	цис-изомер		транс-изомер	
	Δν в $см^{-1}$	I_0	Δν в $см^{-1}$	I_0
1	—	—	345	38
2	368	15	—	—
3	—	—	454	27
4	—	—	477	23
5	631	31	—	—
6	738	15, р	—	—
7	753	34	754	65
8	766	15	—	—
9	781	32	778	43
10	817	20	—	—
11	1059	31	1069	65
12	1163	19	1166	26
13	—	—	1175	23
14	1264	37	1251	41
15	1348	19	1345	24
16	—	—	1354	30

Как видно из табл. 1, эти два стереоизомера имеют много общих частот, однако существует ряд достаточно интенсивных линий, которые отличают их друг от друга. Характерными наиболее интенсивными линиями, которые отличают одну форму от другой, являются: для цис-формы 368 (15), 631 (31), 738 (15, р), 766 (15), 817 (20) $см^{-1}$, для транс-формы — 345 (38), 454 (27), 1069 (65), 1175 (23), 1251 (41), 1354 (30) $см^{-1}$. Эти данные позволяют судить и о степени разделения наших препаратов, т. е. судить о присутствии одной формы в другой. Из тщательного анализа этих спектров мы заключаем, что препараты хорошо разделены; если и можно говорить о примесях одной формы в другой, то по спектроскопическим данным они меньше 2—3%.

В табл. 2 приведено сопоставление наиболее интенсивных линий для цис- и транс-форм 1,4-диметилциклогексана [7] с 1-метил-4-этилциклогексаном.

Таблица 2

№ по пор.	Цис-1,4-диметилциклогексан	Цис-1-метил-4-этилциклогексан	Транс-1,4-диметилциклогексан	Транс-1-метил-4-этилциклогексан
1	373(17, дв)	368(15)	376(65)	345(38)
2	—	—	454(43)	454(27)
3	472(26, дв)	468(5)	475(20)	477(23)
4	637(24)	631(31)	—	—
5	—	738(15,р)	—	—
6	760(130)	753(34)	760(200)	754(65)
7	—	766(15)	—	—
8	788(23)	781(32)	786(8)	778(43)
9	—	817(20)	—	—
10	954(21)	951(5)	953(14)	967(5)
11	1055(31)	1059(31)	1062(95)	1069(65)
12	1263(31)	1264(37)	1250(48)	1251(41)

Из приведенных результатов видно, что, как мы отмечали и ранее [7], при замене в одной из стереоизомерных форм метильной группы на этильную существенных изменений в частотах не наблюдается. Наиболее существенные изменения наблюдаются в интенсивностях. Так, например, интенсивность симметричного колебания кольца 760 $см^{-1}$, при замене метильной группы на этильную, уменьшается для обеих форм в 3—4 раза. Необходимо также отметить, что как для цис-, так и для транс-формы мы наблюдаем ряд достаточно интенсивных линий, которые, вероятно, могут

характеризовать одну из форм независимо от числа атомов углерода в боковой цепи. Например, частота 630 $см^{-1}$ присутствует лишь в цис-формах, а частота 454 $см^{-1}$ присутствует только в транс-формах. К таким частотам мы должны отнести частоту 1260 $см^{-1}$ для характеристики цис-формы и частоту 1250 $см^{-1}$ — для характеристики транс-формы.

Характерно, что при замене одной метильной группы на этильную частота 760 $см^{-1}$ понижается для обеих форм примерно на 6—7 $см^{-1}$. Перечисленные особенности, вероятно, могут быть использованы для решения ряда аналитических задач при исследовании более высококипящих угловодородов рассмотренного типа.

В табл. 3 приведено сопоставление частот и интенсивностей основных линий для цис- и транс-изомеров 1-метил-2-н. бутилциклопентана. Цис- и транс-изомеры 1-метил-2-н.бутилциклопентана имеют богатый линиями, но слабый по интенсивности спектр. Поэтому установить присутствие одного изомера в другом с достаточной точностью затруднительно. Как видно из табл. 3, цис-форма и транс-форма имеют ряд хотя и слабых, но все же достаточно интенсивных линий, чтобы отличать изомеры друг от друга. Для цис-формы такими линиями являются 277 (8, ш), 297 (8, ш), 836 (8), 888 (29, ш, дв), 1018 (8), 1120 (9); для транс-формы 895 (24, р), 905 (10), 1001 (8), 1093 (11)

Из этих спектроскопических данных можно сделать заключение, что если и имеются примеси одной формы в другой, то в количествах, вероятно, не превышающих 5%. Такая грубая оценка обусловлена слабой интенсивностью аналитических линий.

Таблица 3

№ по пор.	1-Метил-2-н. бутилциклопентан	
	цис-форма	транс-форма
1	277(8, ш)	—
2	297(8, ш)	—
3	501(3)	504(9)
4	758(9)	762(2)
5	778(11)	777(7) —
6	836(8)	—
7	869(6)	873(8, ш, дв)
8	888(29, ш, дв)	895(24, р)
9	—	905(10)
10	922(12)	925(3)
11	980(10, ш)	987(2, ш)
12	—	1001(8)
13	1018(8)	—
14	1054 (15, дв)	1059(9)
15	1088(12)	1084(11)
16	—	1093(11)
17	1120(9)	—
18	—	1138(9, ш, дв)
19	1191(8, ш, дв)	1185 (7, ш)

В табл. 4 приведено сопоставление интенсивных линий 1,2-диметилциклопентана с 1-метил-2-н.бутилциклопентаном. Из табл. 4 видно, что при замене метильной группы на бутильную частоты спектра сильно не изменяются, а интенсивность, так же как и для вышеописанных углеводородов, заметно падает. Приведенные данные указывают как на довольно устойчивую частоту симметричного колебания кольца 888 $см^{-1}$ для цис-формы и 898 $см^{-1}$ для транс-формы. Устойчивость этих линий можно проследить на замене метильной группы на этильную и пропильную группы [3].

Таблица 4

№ по пор.	Цис-1,2-диметилциклопентан	Цис-1-метил-2-н. бутилциклопентан	Транс-1,2-диметилциклопентан	Транс-1-метил-2-н. бутилциклопентан
1	496 (18)	501 (3)	497 (39)	504 (9)
2	764 (46, дв)	758 (9)	766 (20, дв)	762 (2)
3	888 (42)	888(29, ш, дв)	898 (38)	895 (24, р)
4	1019 (17, ш)	1018 (8)	—	—
5	1080 (6)	1088 (12)	1081 (14 ш)	1084 (11)
6	(1160 4)	1150 (5)	1147 (11)	1138 (9, ш, дв)

В отношении устойчивости линий, характерных для определенного класса соединений, гексилциклогексан и гексилбензол не являются исклю-

чением из этого эмпирического правила. Действительно, если сопоставить, например, монозамещенные бензола между собой, то и здесь при замене метильной группы у толуола на другой радикал (этил, пропил и др.) мы наблюдаем ряд весьма устойчивых частот (622, 1005, 1031 *см*$^{-1}$ и др.) и, с другой стороны, заметные изменения в интенсивностях. Так, например, интенсивность частоты 1005 *см*$^{-1}$ при переходе от толуола к гексилбензолу падает примерно в два раза.

Все приведенное, повидимому, подтверждает рассмотренную выше эмпирическую закономерность. Указанная закономерность может быть использована для установления групповых признаков, полезных при анализе более высококипящих углеводородов, синтез которых по тем или иным причинам затруднен.

В заключение пользуемся случаем выразить нашу искреннюю признательность Г. С. Ландсбергу и Б. А. Казанскому за ряд ценных советов при выполнении данной работы.

ВЫВОДЫ

1. Приведены спектры комбинационного рассеяния пяти углеводородов нафтенового и одного углеводорода ароматического ряда.
2. При исследовании стереоизомерных диалкилцикланов показано, что цис- и транс-изомеры имеют достаточно характерные линии, позволяющие отличать их друг от друга.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Бажулин, А. Ф. Платэ, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 13.
2. П. А. Бажулин, М. Ф. Бокштейн, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Е. И. Марголис, О. П. Соловова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР ОХН 1943, 198.
3. П. А. Бажулин, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, О. П. Соловова, М. Б. Турова-Поляк и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 7.
4. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, Т. Ф. Буланова, А. В. Коперина, А. Ф. Платэ и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 480.
5. П. А. Бажулин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, С. С. Новиков и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 501.
6. П. А. Бажулин и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, серия физ. 11, 456 (1947).
7. П. А. Бажулин, А. В. Коперина, А. Л. Либерман, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 709.
8. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, серия физ. 19, 225 (1955).
9. А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман и Н. А. Момма, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 689.
10. Б. А. Казанский и А. Л. Либерман, ДАН 101, 877 (1955).
11. F. D. Rossini и др., Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

Л. И. АНЦУС и А. Д. ПЕТРОВ

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В промышленных условиях каталитическая полимеризация пропилена начала проводиться в 1936 г., причем катализатором, определившим успех процесса, явилась фосфорная кислота [1]. Процесс над этим катализатором проводился в различных условиях. В американской литературе указываются температура в 200—220°, иногда и выше, и давление от 40—50 до 400 *атм* [2]. В немецкой литературе указывается температура 200° и давление 50 *атм* [3]. Очень скудными до самого последнего времени были сведения о строении углеводородов полимеризата. Можно было лишь полагать, что олефины при этом получались мало разветвленного строения, потому что полимеры бутиленов характеризовались октановым числом 80 как до, так и после гидрирования, полимеры же пропилена имели октановое число 80 до гидрирования и 56 после гидрирования [4]. Строение полимеров пропилена, получаемых над фосфорной кислотой, и механизм этой полимеризации установлены только в 1953 г. Терресом [5]. Было показано, что при окислении всех полимеров образуются лишь кислоты: при окислении димера — уксусная и изомасляная, тримера — уксусная и 2,4-диметилвалериановая, тетрамера — уксусная и 2,4,6-триметилгептиловая, пентамера — уксусная и 2,4,6,8-тетраметилпеларгоновая.

Таким образом, механизм полимеризации здесь представляется схемой простого ступенчатого присоединения пропилена, не сопровождающегося изомерными превращениями:

```
C—C—C—C=C + C=C—C → [C—C—C—C—C=C—C] →
  |                     |   |
  C                     C   C

→ C—C—C—C—C—C=C + C=C—C →
    |   |
    C   C

→ [C—C—C—C—C—C—C=C—C] →
     |   |   |
     C   C   C

→ C—C—C—C—C—C—C—C=C + C=C—C →
    |   |   |
    C   C   C

→ C—C—C—C—C—C—C—C—C=C—C
    |   |   |   |
    C   C   C   C
```

Полимеры пропилена, получаемые над фосфорной кислотой, вначале применялись в качестве компонента низкооктановых автотоплив прямой гонки. Затем главной областью применения этих полимеров стал основной органический синтез, причем важнейшее значение получил тетрамер —

додециленовая фракция; ее используют для алкилирования фенолов, алкилаты которых применяются и в качестве пластификатора, добавляемого к нейлону, и как сырье для производства (конденсацией с 3—12 молекулами окиси этилена) неионных моющих средств [6]. Наибольшее же значение получил синтез из додециленовой фракции и бензола — додецилбензолсульфоната, синтезировавшегося еще во время войны в Германии [7] и получившего чрезвычайно широкое распространение в качестве основного детергента в последнее время в США [8]. Несколько лет назад нами было предпринято изучение полимеризации пропилена над хлористым цинком. Этот катализатор привлек наше внимание как из-за его меньших, чем у фосфорной кислоты, коррозионных свойств, так и из-за надежды на получение при его помощи более разветвленных форм. Эти расчеты вполне оправдались. В 1950 г. мы сообщили [9] об установлении строения ноненов, находившихся в главной их фракции с т. кип. 132—136° (вся ноненовая фракция выкипала в пределах 122—142° и была в 2 раза больше по сравнению с главной фракцией). Фракции с т. кип. 132—136° в основном состояли из 3-этил-4,4-диметилпентена-2 (главным образом 3,4,5-триметилгексена-2) и из 3,4-диметилгептена-3. Указанные результаты позволили придти к выводу, что фракция димеров (состоящих из 2-метилпентена-1 и 4-метилпентена-1) в процессе конденсации с пропиленом в значительной части предварительно изомеризуется в 3,3-диметилбутен-1:

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & & & & & \\ C-&C&-C-C=C & \rightarrow & C-&\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}&-C=C+C=C-C & \rightarrow & C-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}-C-C=C-C \\ & | & & & & | & & & \;\;\;|\quad\; | \\ & C & & & & C & & & \;\;\;C\quad\; C \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & \nearrow & \begin{array}{c} C-C-C-C=C-C \\ \;\;\;|\;\;\;\;|\;\;\;\;| \\ \;\;\;C\;\;\;C\;\;\;C \end{array} \\ \begin{array}{c} \;\;\;C \\ \;\;\;| \\ C-C-C-C=C-C \\ \;\;\;|\;\;\;\;| \\ \;\;\;C\;\;\;C \end{array} & & \\ & \searrow & \begin{array}{c} \;\;\;C \\ \;\;\;| \\ C-C-C=C-C \\ \;\;\;|\;\;\;\;| \\ \;\;\;C\;\;\;C \\ \qquad\;| \\ \qquad\;C \end{array} \end{array}$$

В настоящем сообщении мы приводим дополнительные данные о строении углеводородов широкой ноненовой фракции, а также данные об изменениях в составе полимеризата и в характере протекания процесса с изменением условий полимеризации. Исследование широкой ноненовой фракции показало нам наличие в ней наряду с высокоразветвленными углеводородами также и мало разветвленных и позволило охарактеризовать полимеризат как сложный продукт, возникающий в результате известного равновесия между процессами полимеризации и деполимеризации.

При окислении широкой фракции ноненов с т. кип. 122—142°, взятой в количестве 1 *кг*, было выделено 200 *г* кислот и 609 *г* нейтральных продуктов окисления (кетонов) с т. кип. 54—220°. Из последних была исследована лишь фракция с т. кип. 54—130°, в которой были идентифицированы: ацетон, метилэтилкетон, метилизопропилкетон, метилпропилкетон, метилизобутилкетон, метил-вторично-бутилкетон, метилнеопентилкетон. Среди кислот преобладала уксусная кислота, за ней следовала пропионовая, что же касается высших кислот, то суммарное их количество не превышало 20%; среди них были найдены кислоты с 4, 6, 7 и 8 атомами углерода, кислоты с 5 углеродами отсутствовали. Удалось идентифицировать: 4-метилвалериановую кислоту и β,β₁-метилизобутилакриловую

кислоту, образовавшуюся, очевидно, из 2,4-диметилпентанкарбоновой кислоты

```
C — C — C — C — C·COOH.
    |       |
    C       C
```

Сопоставление продуктов окисления позволяет заключить о наличии среди ноненов, помимо ранее обнаруженных, таких триметилгексенов, как 2,3,5-триметилгексен-2 (ацетон и метилизобутилкетон), а также ряда мало разветвленных ноненов: 4,6-диметилгептена-1, 2,6-диметилгептена-2, 7-метилоктена-3 и др. О наличии 4,6-диметилгептена-1

```
C — C — C — C — C — C = C
    |       |
    C       C
```

говорит образование при окислении 2,4-диметилпентанкарбоновой и муравьиной кислот; о наличии 2,6-диметилгептена-2 —

```
C — C — C — C — C = C — C
    |               |
    C               C
```

идентификация 4-метилвалериановой кислоты и ацетона. Возможность сочетания той же кислоты не только с ацетоном, но и с пропионовой кислотой говорит в пользу вероятного присутствия 7-метилоктена-3.

Среди продуктов окисления, образовавшихся без распада молекулы нонена, наряду с идентифицированным ранее [9] этилацетил-третично-бутилкарбинолом, был найден еще и метилэтил-вторично-валерилкарбинол с т. кип. 73—75° (10 *мм*). Этот последний кетоспирт, получившийся, очевидно, при окислении 3,5-диметилгептена-3

```
(C — C — C = C — C — C — C)
(        |       |         )
(        C       C         )
```

был идентифицирован в результате окисления иодной кислотой и были выделены метилэтилкетон и кислота с т. кип. 173—176°, температура застывания ниже —70° и содержание серебра 51,38%. По температуре кипения, температуре застывания и содержанию серебра мы эту кислоту признали за метилэтилуксусную. В пользу этой кислоты (а не изопропилуксусной) говорит также и то обстоятельство, что кетоспирты при окислении олефинов могут быть получены лишь при наличии заместителя α-положении к углероду, связанному кратной связью.

Особенный интерес среди далеко еще не полностью идентифицированных ноненов представляют упомянутые выше мало разветвленные нонены. Образование их является следствием главным образом обратного хода изомеризации, т. е. превращения высокоразветвленных форм в менее разветвленные. Механизм этих превращений с образованием, например, 7-метилоктена-3 и 2,6-диметилгептена-2 легко может быть представлен через карбоний-ионы. Ранее было показано, что изомеризация важнейшей транзитной формы: 4,5,5-триметилгексена-2 приводит к 3,4,5-триметилгексену-2

```
┌      C                    ┐
│      |                    │
│  C — C — C — C = C — C    │ → C — C — C — C = C — C
│      |   |                │       |   |   |
│      C   C                │       C   C   C
└      ↓                    ┘           ↓
```

```
    C
    |              +                           +
C — C — C — C — C — C        C — C — C — C — C — C
    |   |                        |   |   |
    C   C                        C   C   C
    ↓                                    ↓
                                         +
C — C — C — C = C — C — C    C — C — C — C — C — C
    |       |                    |   |       |
    C       C                    C   C       C

    ↓                       ⎡            C       ↓   ⎤
               +            ⎢            |           ⎥
C — C — C — C — C — C — C   ⎢ C — C — C — C — C — C  ⎥
    |       |               ⎢            |       |   ⎥
    C       C               ⎢            C       C   ⎥
    ↓                       ⎣                    ↓   ⎦
              +
C — C — C — C — C — C — C — C    C — C — C — C — C = C — C
    |                                |               |
    C                                C               C
    ↓
C — C — C — C — C = C — C — C
    |
    C
```

Карбоний-ион, получающийся от присоединения протона H к первой из этих форм, в результате изомеризации радикала третичного бутила в изобутил превращается в 4,6-диметилгептен-3. Карбоний-ион из 4,6-диметилгептена-3 в результате изомеризации вторичного амильного радикала в нормальный первичный превращается в 7-метилоктен-3. Карбоний-ион, полученный из второй формы, в результате изомеризации радикала вторичного бутила в изобутил и вторичного разветвленного амильного радикала в первичный изоамильный превращается в 2,6-диметилгептен-2. (Кроме указанного выше пути образования 4,6-диметилгептена-3 нельзя исключать и возможность образования этого олефина из 4,6-диметилгептена-1, получающегося по схеме Терреса [5]). По аналогичной схеме из той же высокоразветвленной формы 3,5,5-триметилгексена-2 не трудно представить и образование 3,5-диметилгептена-3

```
                                          +
C — C — C — C = C  →  C — C — C — C — C — C  →
    |   |   |             |   |   |
    C   C   C             C   C   C

                    +
→ C — C — C — C — C — C — C  →  C — C — C — C = C — C — C
          |       |                     |       |
          C       C                     C       C
```

Наличие обратного хода изомеризации делает понятным, в частности, и механизм деполимеризации полимеров пропилена и наблюдавшееся в отдельных опытах образование из ноненов: пропилена и 4-метилпентена-1 и 2-метилпентена-1, получающихся, повидимому, по схеме:

```
  C — C — C — C — C = C — C — C  →
      |
      C

→ C = C — C + C — C — C — C = C ⇄ C = C — C — C — C
                  |                   |
                  C                   C
```

Обратный ход изомеризации олефинов особенно заметен при длительном контакте сырья с катализатором, используемым в том случае, когда жела-

тельно повысить выход высокомолекулярных полимеров. Аналогичное превращение разветвленных форм в нормальные было отмечено Сиапетта и Гунтер [10], которые показали, что над никелем на алюмосиликате 2-метилпентан, 3-метилпентан и 2,3-диметилбутан превращаются в н.гексан. Последний образуется в результате дегидрогенизации изогексанов в изогексаны и превращения изогексанов через карбоний-ионы в н. гексан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по полимеризации пропилена над хлористым цинком, нанесенным на пемзу (в отношении 1 : 1), проводились при 200—240° и при давлениях 440—400 *атм* и 140—100 *атм*. Реактором являлась трубка с внутренним диаметром 20 *мм* и длиной 470 *мм*, в которую помещалось 140 *мл* катализатора. Реактор обогревался блочной печью с электрическим подогревом и автоматической регулировкой температуры. Пропилен из промежуточной емкости (двухлитровый автоклав) под указанными давлениями подавался насосом через стальную трубку в верхний конец реактора. Из выпускного отверстия реактора полимеры и непрореагировавший пропилен выходили через дроссельное приспособление и холодильник в приемник с стабилизатором. Стабилизатор был соединен с реометром и газовыми часами, что давало возможность регистрировать скорость газа и на выходе и учитывать количество газа, превращенного в полимеры. При давлении 400—440 *атм*, а также и под давлением 140—100 *атм* газ подавался с одинаковой скоростью 3—3,5 *л/ч*. Степень конверсии в первом случае была ~ 100%, во втором случае ~ 70%. Эффективность катализатора на каждом режиме оставалась постоянной в течение 400 *ч*. Степень разветвленности углеводородов (по показаниям октановых чисел) и соотношение фракций (~ 50% ноненов и 20% додециленов) на обоих режимах оставались постоянными. За счет увеличения длительности контакта в 2,5—3 раза выход додециленовой фракции удалось довести до 55%. Если в условиях нормального режима, который давал выход фракции с т. кип. > 150° — 20% под давлением 100 *атм* и при скорости подачи пропилена ~ 3 *л/ч*, давление падало на 40 *атм* за 5—8 *мин*, то при падении давления на 40 *атм* за 20—30 *мин* выход фракции с т. кип. > 150° составлял уже 53—55%.

Исследование строения ноненов. Получено было при окислении 1 *кг* ноненов 200 *г* кислот. Половина этих кислот в виде раствора их калиевых солей, в целях изолирования кислот с третичными атомами углерода, была подвергнута дальнейшему окислению в условиях Мейер [11]. По окончании окисления бесцветный раствор был выпарен досуха. Из сухого остатка органические соли кислот были извлечены спиртом и по отгонке последнего разложены серной кислотой. Выделившиеся кислоты извлечены эфиром, по удалении которого летучие кислоты отделены паром.

Исследование нелетучих кислот. Для разделения полученных, по Мейеру, γ- и δ-оксикислот от α- и β-кислот остаток от перегонки летучих кислот был нейтрализован содой и всплывший при этом маслянистый слой извлечен эфиром. Этот продукт начал кипеть при 200° и перегонялся полностью при 206°. Чтобы убедиться в лактонной природе этого вещества с медовым запахом, его подвергли кипячению с $Ba(OH)_2$; при этом медовый запах исчез и выпала в осадок бариевая соль кислоты. Обменным разложением с $AgNO_3$ бариевая соль была переведена в серебряную, процент содержания серебра в которой (45,31%) отвечал оксикислоте состава $C_6H_{11}O_3Ag$.

Из вышеописанных свойств оксикислоты можно придти к выводу, что среди кислых продуктов окисления широкой фракции ноненов присутствует 4-метилвалериановая кислота, которая могла образоваться в результате окисления двух ноненов: 2,6-диметилгептена-2 и 7-метилоктена-3.

Оставшиеся натриевые соли α- и β-оксикислот были разложены H_2SO_4, кислоты экстрагированы эфиром и после испарения последнего переведены в кальциевые. Не растворимые в воде кальциевые соли были отфильтрованы, разложены H_2SO_4, экстрагированы затем эфиром и переведены в аммониевые соли. При взаимодействии последних с раствором $AgNO_3$ была выделена серебряная соль

Найдено %: Ag 43,13
$C_8H_{14}O_2Ag$. Вычислено %: Ag 42,9

По содержанию серебра соль отвечает β-замещенным производным акриловой кислоты, которые могли образоваться в результате распада β-оксикислот состава C_8. Строение этой кислоты было установлено на основании продуктов дальнейшего ее окисления, среди которых были выделены: метилизобутилкетон и щавелевая кислота с т. пл. 178—180°. Анализ кислоты с т. пл. 178—180°

Найдено %: C 23,30; H 4,25
$C_2O_4H_2$. Вычислено %: C 26,66; H 2,22

Идентификация β-метилизобутилакриловой кислоты

```
C — C — C — C = C — COOH
    |       |
    C       C
```

образовавшейся, очевидно, из 2,4-диметилпентанкарбоновой кислоты

```
C — C — C — C — C — COOH
    |       |
    C       C
```

свидетельствует о наличии в ноненах 4,6-диметилгептена-1.

Исследование летучих кислот. Перегнанные с паром летучие кислоты были разогнаны на 5°-ные фракции. Из фракции с т. кип. 175—180° выпал белый аморфный осадок, не растворявшийся в обычных растворителях и разлагавшийся, не плавясь, при температуре $>250°$

Найдено %: C 52,89; H 7,86; O 39,32
$C_4H_6O_2$. Вычислено %: C 56,81; H 6,98; O 37,11

Несколько завышенные значения для водорода и кислорода говорят о примеси влаги. Наличие акриловой кислоты доказано восстановлением азотнокислого серебра и получением полимера кислоты, анализ которого показал следующие результаты:

Найдено %: C 49,90; H 8,47
$C_3H_4O_2$. Вычислено %: C 50 H 5,56

Кроме того, по данным элементарного анализа и серебряной соли была идентифицирована пропионовая кислота.

Исследование нейтральных продуктов окисления. Фракция кетонов с т. кип. 54—130° фракционировкой на колонке в 40 теоретических тарелок была разложена на 2°-ные фракции. Для этих фракций были получены семикарбазоны. По температурам плавления семикарбазонов, а также по температурам плавления проб смешения были идентифицированы кетоны, представленные в таблице (стр. 1141).

Фракции с т. кип. 112—116° и 116—118° представляли собой смесь двух кетонов-метилизобутилкетона и метил-вторично-бутилкетона. Кроме того для метил-вторично-бутилкетона был получен 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 69—70°.

Метилизобутилкетон и пропионовая кислота позволяют предполагать присутствие 4,6-диметилгептена-3, метилэтилкетон и метилизопропилкетон 3,4,5-триметилгексена-3, метилэтилкетона и метил-н.пропилкетона,

Фракции с т. кип. в °C	Наименование кетона	Семикарбазоны			
		найдено в N %	вычислено в N %	т. пл. в °C	литературные данные
54—56	Ацетон	—	—	188	188[12]
78—80	Метилэтилкетон	—	—	145—146	146[11]
92—94	Метилизопропилкетон .	29,61	29,73	110—111	110[12]
112—116	Смесь метилизобутилкетона и	26,66	26,75	129—130	130[12]
116—118	метил-вторично-бутил кетона	—	—	110	—
122—128	Метилнеопентилкетон .	24,35	24,56	176	176[13]

3,4-диметилгептена-3 и т. д. Были выделены также кетоспирты с тем числом атомов углерода, что и в исходных ноненах. Помимо ранее идентифицированного спирта с т. пл. семикарбазона 198° был выделен изомерный ему кетоспирт с т. пл. семикарбазона 157°

Найдено %: N 19,99
$C_{10}H_{21}O_2N^3$. Вычислено %: 19,52

При окислении этого кетоспирта HJO_4 были выделены метилэтилуксусная кислота и метилэтилкетон, что позволяет приписать ему строение:

$$CH_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CO - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C(OH)}} - C_2H_5$$

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в отличие от полимеризации пропилена над фосфорной кислотой, идущей по схеме простого ступенчатого присоединения пропилена, полимеризация его над хлористым цинком сопровождается изомерными превращениями, приводящими к образованию углеводородов с четвертичными углеродами.

2. Показано, что наряду с триалкилалкенами с четвертичными углеродами или с тремя рядом стоящими третичными углеродами в состав тримеров пропилена входят и диалкилалкены: 3,4-диметилгептен-3, 2,6-диметилгептен-2, 4,6-диметилгептен-1, а также моноалкилалкен-7-метилоктен-3.

3. Образование мало разветвленных алкенов свидетельствует о том, что при полимеризации пропилена, наряду с изомерными превращениями в сторону высокоразветвленных форм, имеют место и обратные реакции превращения высокоразветвленных форм в мало разветвленные, протекающие по механизму изомерных превращений соответственных карбоний-ионов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Tonberg и др., Ind. Eng. Chem. 28, 201, 792 (1936).
2. L. Monroe, E. Gilliland, Ind. Eng. Chem. 30 58 (1938).
3. Bios (Britische Intelligence Objective Subcommittee), 1154.
4. R. Schaad, Ind. Eng. Chem. 37, 362 (1945).
5. E. Terres, Brennstoffchemie 34, 355 (1953).
6. Fiat (Field Information Agency Technical) 1039; Bios 418.
7. Cios (Combined, Intelligence Objective Subcommittee), 26/2.
8. M. Sharrah, G. Feighner, Ind. Eng. Chem. 46, 248 (1954).
9. Л. И. Анцус и А. Д. Петров, ДАН 70, 425 (1950); Изв. АН СССР, ОХН 1950, 599.
10. F. Ciapetta, J. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 155 (1953).
11. R. Meyer, Ann. 219, 240 (1883).
12. В. Джонсон, Р. Шенан и Р. Рид, Органические реактивы, ИЛ, 1948, стр. 155.
13. Fr. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 63, 2035 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

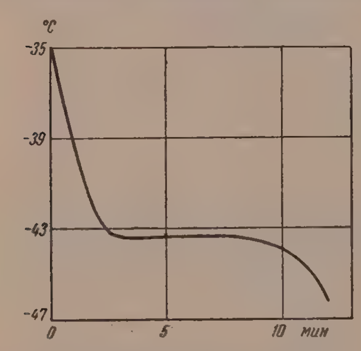
1956, № 9

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Л. ЛИБЕРМАН, М. А. ПРЯНИШНИКОВА и Б. А. КАЗАНСКИЙ

К ВОПРОСУ О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЦИС-1,3,5-ТРИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА

В литературе имеется мало данных о физических свойствах цис-1,3,5-триметилциклогексана. Первые препараты, представлявшие собой, судя по температурам замерзания, этот стереоизомер получили Эйкман [1] в 1911 г., Эйзенлор [2] в 1925 г. и Лесли [3] в 1934 г. Позднее, в 1955 г., Шиурдоглу [4] сделал попытку разделить смесь стереоизомерных 1, 3, 5-триметилциклогексанов перегонкой на колонке. Физические свойства всех упомянутых препаратов цис-1, 3, 5-триметилциклогексана, а также, для сравнения, транс-изомера [4] этого углеводорода, приведены в таблице.



Фиг. 1. Кривая замерзания цис-1,3,5-триметилциклогексана

Фиг. 2. Зависимость температуры замерзания цис-1,3,5-триметилциклогексана от содержания примесей

К сожалению, ни в одной из цитированных работ нет никаких указаний на степень чистоты полученных препаратов. Хотя препарат Шиурдоглу является, повидимому, наиболее чистым, все же и в нем, как показывают наши данные, содержится значительная примесь транс формы, кипящей всего лишь на 2° выше цис-изомера, а потому опубликованные этим автором константы подлежат исправлению.

Как и все предыдущие исследователи, мы готовили цис-1,3,5-триметилциклогексан гидрированием мезитилена, но последний весьма тщательно очищался, а смесь стереоизомеров перегонялась на колонке эффективностью в 100 теоретических тарелок. Транс-изомер, содержавшийся в смеси в небольшом количестве, нами не выделялся. Содержание примеси транс-формы в нашем препарате было установлено на основании кривой замерзания (фиг. 1) и криоскопической константы, которая, в свою очередь, была найдена по депрессии температуры замерзания при добавлении 1,7 *мол* % метилциклогексана.

Так как показатели преломления и удельные объемы углеводородов одного класса при смешении изменяются аддитивно, мы имели возможность рассчитать по этим константам содержание примеси (очевидно транс-изомера) в препарате Шиурдоглу. Для этого расчета были использованы наши данные для цис формы и данные Шиурдоглу для транс-формы. Как из показателей преломления, так и из удельных объемов получился один и тот же результат: в полученном Шиурдоглу препарате цис-1,3,5-триметилциклогексана содержится 12 *мол* % примеси.

Затем из приготовленной нами цис-формы 1,3,5-триметилциклогексана были приготовлены смеси с транс-1,2-диметилциклогексаном, в том числе смесь с близким к указанному выше содержанием примеси (12,4 *мол* %). Зависимость температуры

замерзания цис-1,3,5-триметилциклогексана от молярного содержания примеси приведена на фиг. 2. Экстраполяция дает для препарата Шиурдоглу содержание примеси, равное ~15%, что достаточно близко к величине, найденной из других констант.

Таблица

Константы цис-1,3,5-триметилциклогексана

Авторы	Т. кип. в °С	Т. замерзания в °С	n_D^{20}	d_4^{20}
Эйкман	136—137	—50	—	0,7744 (при 15,7°)
Эйзенлор	138—139	—	1,42710*	0,7720
Лесли	138,9	—50,7	1,4288 (при 25°)	—
Шиурдоглу	138,55	—50**	1,42680*	0,77050
Наша работа	138,4	—43,2	1,4263	0,76942
Транс-изомер Шиурдоглу	140,5	—107,5	1,43100*	0,77887

* Для желтой линии гелия.

** Для этого же препарата Тиммерманс [5] нашел температуру замерзания —49,7°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мезитилен. Мезитилен был получен из ацетона по обычной прописи [6]. Для очистки сырой мезитилен хроматографировался на силикагеле, а затем 300 *г* его перегонялись на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок. Полученный таким образом мезитилен имел константы: т. кип. 103,0° (112 *мм*); n_D^{20} 1,4995; d_4^{20} 0,8652 По наиболее надежным литературным данным [7] мезитилен имеет свойства: т. кип. 164,716° (760 *мм*); n_D^{20} 1.49937; d_4^{20}0,86518.

1, 3, 5-Триметилциклогексан. Перегнанный на колонке мезитилен (160 *г*) был подвергнут гидрированию при атмосферном давлении в токе водорода над платинированным углем при 180—185°. Катализат, освобожденный от остатков мезитилена хроматографированием на силикагеле, имел константы: n_D^{20} 1,4271; d_4^{20} 0,7724, т. е. на основании констант содержал небольшую примесь транс-формы.

Цис-1, 3, 5-триметилциклогексан. Разгонка 138 *г* препарата на колонке эффективностью в 100 теоретических тарелок при флегмовом числе ~ 150 дала возможность выделить цис-1,3,5-триметилциклогексан, давший хорошую кривую замерзания (фиг. 1). Судя по кривой замерзания и по криоскопической константе (0,0342 *мол* долей/градус), наш препарат имел степень чистоты не ниже 99,5%; его физические свойства приведены в таблице.

Бинарные смеси для определения криоскопической константы и зависимости температур замерзания 1,3,5-триметилциклогексана от содержания примесей готовились из этого углеводорода с добавлением метилциклогексана [т. кип. 101,1° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4230; d_4^{20}0,7693] или транс-1,2-диметилциклогексана [т. кип. 123,6° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 0,7762]. Найденные начальные температуры замерзания смесей даны на фиг. 2. Наивысшая точка (—43,05°) найдена пересчетом на нулевое содержание примесей.

ВЫВОДЫ

1. Выделен более чистый, чем ранее описанные, препарат цис-1,3,5-триметилциклогексана и даны его физические константы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Eykman, Chem. Weekblad. 8, 651 (1911).
2. F. Eisenlohr, Fortschr. Chem. Phys. 18, N 9, 10 (1925).
3. R. T. Leslie, Res. 13, 589 (1934).
4. G. Chiurdoglu, Bull. Soc. chim. Belg. 60, 39 (1951).
5. J. Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, N. Y., 1950.
6. Синтезы органических препаратов, т. 1, ИЛ, 1949, стр. 242.
7. F. D. Rossini и др., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953.

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. В. КОСТРОМА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 12. СИНТЕЗ АРИЛБОРДИХЛОРИДОВ

Все известные методы получения арилбордигалогенидов сводятся к использованию обменной реакции между металлоорганическими соединениями и галогенидами бора. Арилбордихлориды получались Михаэлисом и сотрудниками [1—4] действием хлористого бора на диарилртутные соединения. Помимо необходимости иметь дело с ртутноорганическими соединениями, этот метод имеет еще то неудобство, что требует в большинстве случаев длительного нагревания реагентов в запаянных трубках при температуре 200°. Ни для одного препарата авторы не указывают выхода.

Аналогично получаются арилбордибромиды [4]. Из фторидов описан только фенилбордифторид [5], полученный действием дифенилцинка на фтористый бор. Получить фенилборфторид из фтористого бора и фенилмагнийбромида не удалось, так как реакция протекает настолько энергично, что происходит замещение всех трех атомов фтора на органический радикал [6].

Мы применили для получения арилбордихлоридов реакцию между эфирами арилборных кислот и пятихлористым фосфором. Как было нами показано [7], при взаимодействии эквимолекулярных количеств эфиров арилборных кислот и пятихлористого фосфора образуются хлорэфиры типа $ArB\begin{smallmatrix}Cl\\OR\end{smallmatrix}$, согласно следующему уравнению:

$$ArB(OR)_2 + PCl_5 \rightarrow ArB\begin{matrix}Cl\\OR\end{matrix} + RCl + POCl_3.$$

Теперь установлено, что если в реакцию брать не один, а два эквивалента пятихлористого фосфора, то в эфирах арилборных кислот замещаются обе алкоксильные группы и получаются с хорошим выходом арилбордихлориды по уравнению

$$ArB(OR)_2 + 2PCl_5 \rightarrow ArBCl_2 + 2RCl + 2POCl_3.$$

Реакция протекает в два этапа. Первый эквивалент PCl_5 реагирует с эфиром арилборной кислоты с самопроизвольным разогреванием. Прибавление PCl_5 ведут при этом с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси была ~ 70—80°. По завершении реакции отгоняют в вакууме образовавшиеся хлорокись фосфора и галоидный алкил и к оставшемуся сырому эфиру арилхлорборной кислоты прибавляют второй эквивалент PCl_5. Второй этап реакции

$$ArB\begin{matrix}Cl\\OC_4H_9\end{matrix} + PCl_5 \rightarrow ArBCl_2 + C_4H_9Cl + POCl_3$$

$$Ar = C_6H_5,\quad o\text{-}CH_3C_6H_4,\quad p\text{-}ClC_6H_4$$

протекает значительно медленнее, чем первый, так что требуется нагревание реакционной массы при 105—110° в течение нескольких часов, при непрерывной отгонке в вакууме образующихся хлорокиси фосфора и галоидного алкила. Таким путем были получены из изобутиловых эфиров соответствующих кислот фенил-, *o*-толил- и *p*-хлорфенилдихлорид с выходом ~ 60%.

В дополнение к ранее полученным эфирам арилхлорборных кислот [7] в данном сообщении описано также получение с выходами 76—80% изобутиловых эфиров *p*-хлорфенилхлорборной и α-нафтилхлорборной кислот действием одного эквивалента PCl_5 на эфиры *p*-хлорфенил- и α-нафтилборной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изобутиловый эфир *p*-хлорфенилхлорборной кислоты. К 26,9 *г* (0,1 *мол*) изобутилового эфира *p*-хлорфенилборной кислоты, помещенным в колбу Кляйзена, прибавлялось порциями при энергичном встряхивании от руки 20,8 *г* (0,1 *мол*) мелко растертого пятихлористого фосфора. Реакция начиналась самопроизвольно и сопро-

вождалась разогреванием. Во время прибавления хлорида в реакционной смеси поддерживалась температура 60—70°. После вступления в реакцию всего пятихлористого фосфора из реакционной смеси отгонялся в вакууме хлористый изобутил и хлорокись фосфора в приемник, охлаждаемый твердой двуокисью углерода. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 18,6 *г* изобутилового эфира *p*-хлорфенилхлорборной кислоты с т. кип. 121—123° (8 *мм*). Выход составляет 80,5%; d_4^{20} 1,125

Найдено %: B 4,75; Cl 15,67*
$C_{10}H_{13}BOCl_2$. Вычислено %: B 4,76; Cl 15,35

Вещество представляет собой бесцветную жидкость, легко гидролизующуюся на воздухе. В опыте получено 11,2 *г* хлорокиси фосфора и 9 *г* изобутилхлорида.

Изобутиловый эфир α-нафтилхлорборной кислоты. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 56,8 *г* (0,2 *мол*) изобутилового эфира α-нафтилборной кислоты и 41,7 *г* (0,2 *мол*) пятихлористого фосфора получено 37,3 *г* изобутилового эфира α-нафтилхлорборной кислоты с т. кип. 167,5—169° (9 *мм*); d_4^{20} 1,091; выход 76%

Найдено %: B 4,50; Cl 14,45
$C_{14}H_{16}BOCl$. Вычислено %: B 4,46; Cl 14,40

Хлорэфир, представляющий собой бесцветную жидкость, легко гидролизуется на воздухе.

Фенилбордихлорид. К 46,8 *г* (0,2 *мол*) изобутилового эфира фенилборной кислоты, помещенным в колбу Кляйзена, присыпались порциями 83,4 *г* (0,4 *мол*) пятихлористого фосфора. Прибавление первого эквивалента PCl_5, сопровождавшееся разогреванием, велось с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси была ~70—80°, на что требовалось около часа. Затем в вакууме отгонялись изобутилхлорид и хлорокись фосфора и к остатку прибавлялась вторая половина (0,2 *мол*) пятихлористого фосфора в течение 3,5 *ч* при нагревании реакционной смеси до 105—110°. При этом непрерывно отгонялся в токе азота изобутилхлорид и хлорокись фосфора в приемник, охлаждаемый твердой углекислотой. После вступления в реакцию всего пятихлористого фосфора реакционная смесь подвергалась фракционированной перегонке. Получено 18,9 *г* фенилбордихлорида с т. кип. 73—75° (28 *мм*). Выход равен 60% от теорет. По литературным данным фенилбордихлорид имеет т. кип. 175° [1]

Найдено %: B 6,91; Cl 44,29
$C_6H_5BCl_2$. Вычислено %: B 6,91; Cl 44,65

В опыте получено 18 *г* изобутилхлорида (97%) и 27 *г* хлорокиси фосфора (88,8%).

o-**Толилбордихлорид**. Опыт проводился аналогично предыдущему. В реакцию взято 49,6 *г* (0,2 *мол*) изобутилового эфира *o*-толилборной кислоты и 83,4 *г* (0,4 *мол*) пятихлористого фосфора. Получено 21,5 *г* *o*-толилбордихлорида с т. кип. 96—97° (28 *мм*), что составляет 60,3%. По литературным данным *o*-толилбордихлорид имеет т. кип. 193° [1].

Найдено %: B 6,24; Cl 40,93
$C_7H_7BCl_2$. Вычислено %: B 6,35; Cl 41,04

p-**Хлорфенилбордихлорид.** Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 53,7 *г* (0,2 *мол*) изобутилового эфира *p*-хлорфенилборной кислоты и 83,4 *г* (0,4 *мол*) пятихлористого фосфора получено 23,9 *г* *p*-хлорфенилбордихлорида с т. кип. 106—107° (24 *мм*). Выход 62% от теорет.

Найдено %: B 5,59; Cl 36,63**
$C_6H_4BCl_3$. Вычислено %: B 5,68; Cl 36,69

Вещество легко гидролизуется влагой воздуха.

ВЫВОДЫ

При действии двух эквивалентов пятихлористого фосфора на эфиры арилборных кислот получаются с хорошими выходами арилбордихлориды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25. V. 1956

* Определялся галоид, связанный с бором.

** Определялся галоид, связанный с бором и легко гидролизуемый водой.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaelis, P. Becker, Ber. **13**, 58 (1880).
2. A. Michaelis, P. Becker, Ber. **15**, 180 (1882).
3. A. Michaelis, Ber. **27**, 244 (1894).
4. A. Michaelis, Ann. **315**, 19 (1901).
5. K. Torssell, Acta Chem. Scand. **8**, 1779 (1954).
6. E. Krause, R. Nitsche, Ber. **55**, 1261 (1922).
7. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 376.

А. Д. ПЕТРОВ, В. Ф. МИРОНОВ и И. Е. ДОЛГИЙ

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аналогично кремнеорганическим соединениям, германийорганические соединения можно получать прямым синтезом, т. е. непосредственным взаимодействием галоидных алкилов (арилов) с элементарным германием при 300—350° в присутствии металлической меди как катализатора. В прямом синтезе были использованы хлористые метил [1], этил [2], пропил [3] и фенил [4], а также бромистый метил [1].

В случае C_2H_5Cl и CH_3Cl образуются соединения типа R_2GeCl_2 и $RGeCl_3$ примерно в соотношении 2 : 1. Мы повторили прямой синтез последних соединений, но при значительно более высоких температурах (~550°). Оказалось, что в этих условиях содержание в конденсате диалкилдихлоргерманов резко снижается. Диэтилдихлоргерман вовсе не был обнаружен, а диметилдихлоргермана образовалось примерно столько же, сколько метилтрихлоргермана. Мы также использовали впервые в прямом синтезе хлористые аллил и металлил и получили с хорошими выходами первые представители непредельных германийорганических соединений: аллил- и металлилтрихлоргерманы.

Путем взаимодействия гриньяровых реагентов с полученными в прямом синтезе алкил-(алкенил) германхлоридами мы синтезировали ряд непредельных тетразамещенных германов

$$CH_2=CHCH_2GeCl_3+3RMgX \rightarrow R_3GeCH_2CH=CH_2$$

$$CH_2=C(CH_3)CH_2GeCl_3+3CH_3MgCl \rightarrow (CH_3)_3GeCH_2C(CH_3)=CH_2$$

$$(CH_3)_nGeCl_{4-n}+(4-n)CH_2=CHCH_2MgBr \rightarrow (CH_3)_nGe(CH_2CH=CH_2)_{4-n}$$

где $R=CH_3$ и C_2H_5; $n=1$ и 2.

Получить винилтрихлоргерман прямым синтезом нам не удалось; это соединение было получено хлорированием этилтрихлоргермана и последующим его дегидрохлорированием. Хлорирование $C_2H_5GeCl_3$ хлористым сульфурилом (который широко применяется для хлорирования кремнеорганических соединений [4]) прошло успешно и были получены α- и β-хлорэтилтрихлоргерманы в соотношении 1 : 9

$$Cl_3GeCH_2CH_3 \xrightarrow{Bz_2O_2+SO_2Cl_2} Cl_3GeCHClCH_3+Cl_3GeCH_2CH_2Cl.$$

В связи с этим интересно отметить, что при хлорировании $C_2H_5SiCl_3$ хлористым сульфурилом [5] α- и β-хлорэтилтрихлорсиланы образуются в соотношении 1 : 2.5 [5]. Следовательно, Cl_3Ge-группа обладает значительно бо́льшим ориентирующим эффектом, чем Cl_3Si-группа [4]. Этот эффект проявляется также в том, что прохлорировать SO_2Cl_2 метилтрихлоргерман нам не удалось, несмотря на достаточно высокую температуру проведения реакции. Известно, что метилсиланхлориды также не хлорируются SO_2Cl_2 при низких температурах, однако с повышением температуры реакции удается прохлорировать даже CH_3SiCl_3 [4].

Дегидрохлорирование β-хлорэтилтрихлоргермана хинолином прошло успешно и был получен с выходом 26% винилтрихлоргерман

$$Cl_3GeCH_2CH_2Cl \xrightarrow{\text{хинолин}} Cl_3GeCH=CH_2$$

Для целей сравнительного исследования непредельных соединений: кремния, германия, олова — был получен по обычной схеме триметилаллилстанан:

$$(CH_3)_3SnBr+CH_2=CHCH_2MgBr \rightarrow (CH_3)_3SnCH_2CH=CH_2.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аллилтрихлоргерман $CH_2 = CHCH_2GeCl_3$

Через стеклянную трубку (ø 20 *мм*), заполненную смесью из 25 *г* мелко раздробленного германия и 10 *г* медных опилок и помещенную в трубчатую электропечь, пропускался хлористый аллил. Пропускание 300 *г* хлористого аллила проводилось при 340 ± 10° со скоростью 60 капель в минуту. Конденсата собрано 170 *г*, перегонкой которого на колонке выделено 85 *г* аллилтрихлоргермана с т. кип. 153,8° (743,5 *мм*); n_D^{20} 1,4928; d_4^{20} 1,5274.

В аналогичных условиях проводился синтез с хлористым металлилом. Получено 35 *г* металлилтрихлоргермана с т. кип. 42° (7 *мм*). Выход 24% на конденсат. Хлористые метил и этил пропускались при 550° со скоростью 60 пузырьков в минуту. Состав конденсата в случае CH_3Cl следующий: ~ 35% CH_3GeCl_3 с т. кип. 110° (727 *мм*); n_D^{20} 1,4685; d_4^{20} 1,7053 и ~26% $(CH_3)_2GeCl_2$ с т. кип. 122° (727 *мм*): n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,5053. В случае C_2H_5Cl состав конденсата следующий: ~65% $C_2H_5GeCl_3$ с т. кип. 141° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,6041.

Аллилтриметилгерман $CH_2 = CHCH_2Ge(CH_3)_3$

К CH_3MgCl, полученному из 22 *г* Mg в 0,4 *л* эфира, медленно добавлено 61 *г* $CH_2 = CHCH_2GeCl_3$. Далее содержимое колбы кипятилось 10 *ч* и было разложено водой. Эфирный слой отделен от водного и высушен $CaCl_2$ совместно с эфирными вытяжками из водного слоя. После отгонки эфира жидкий остаток перегнан на колонке. Получено 30 *г* аллилтриметилгермана с т. кип. 101° (764 *мм*); n_D^{20} 1,4333; d_4^{20} 0,9952; выход 68,1%

Найдено %: C 45,62; 45,69; H 9,03; 9,08; Ge 45,55; 45,70
$C_6H_{14}Ge$. Вычислено %: C 45,38; H 8,88; Ge 45,72

Диаллилдиметилгерман $(CH_2 = CHCH_2)_2Ge(CH_3)_2$

Из 6 *г* магния и 24 *г* бромистого аллила в 0,4 *л* эфира приготовлен C_3H_5MgBr, к которому был добавлен разбавленный эфиром $(CH_3)_2GeCl_2$ (31 *г*). После 10 *ч* кипячения и обычной обработки получено 14 *г* диметилдиаллилгермана с т. кип. 146° (737 *мм*); n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 1,0337; выход 42%

Найдено %: Ge 39,00; 39,61
$C_8H_{11}Ge$. Вычислено %: Ge 39,28

Триаллилметилгерман $(CH_2 = CHCH_2)_3GeCH_3$

Из 25 *г* магния и 95 *г* бромистого аллила приготовлен C_3H_5MgBr. К нему прилито 35 *г* CH_3GeCl_3. После обычной обработки получено 17 *г* метилтриаллилгермана с т. кип. 190,5° (747 *мм*); n_D^{20} 1,4867; d_4^{20} 1,0222; выход 45%.

Найдено %: Ge 34,50; 34,34
$C_{10}H_{18}Ge$. Вычислено %: Ge 34,43

Аллилтриэтилгерман $CH_2 = CHCH_2Ge(C_2H_5)_3$

К C_2H_5MgBr, полученному в 0,2 *л* эфира из 9 *г* магния и 36 *г* бромистого этила, добавлено 23 *г* $C_3H_5GeCl_3$. После обычной обработки получено 11 *г* аллилтриэтилгермана с т. кип. 50° (6 *мм*); 180° (732 *мм*); n_D^{20} 1,4594; d^{20} 1,0004; выход 52,3%.

Найдено %: C 53 25; 53,37; H 9,96; 10,026; Ge 35,73; 35,92
$C_9H_{20}Ge$. Вычислено %: C 53,81; H 10,03; Ge 36,14

Металлилтриметилгерман $CH_2 = C(CH_3) — CH_2Ge(CH_3)_3$

К CH_3MgCl, приготовленному в 0,3 *л* эфира из 18,5 *г* магния, добавлено 35 *г* металлилтрихлоргермана. После обычной обработки выделено 11 *г* металлилтриметилгермана с т. кип. 121° (733 *мм*); n_D^{20} 1,4416; d_4^{20} 0,9908; выход 42,5%.

Найдено %: C 49,17; 49,17; H 9,52; 9,57
$C_7H_{16}Ge$. Вычислено %: C 48,65; H 9,33

α-Хлорэтилтрихлоргерман $CH_3ClCHGeCl_3$
β-Хлорэтилтрихлоргерман $ClCH_2CH_2GeCl_3$

К смеси, состоящей из 100 *г* $C_2H_5GeCl_3$ и 80 *л* SO_2Cl_2, добавлено 0, 7 *г* свежеосажденной перекиси бензоила. Нагревание смеси вызывает интенсивное выделение газов, которое прекращается через 2 *ч*. Добавление еще 0,3 *г* перекиси бензоила вызывает еще в течение часа газовыделение. Перегонка на колонке дала: 5 *г* исходного $C_2H_5GeCl_3$, 5 *г* $CH_3ClCHGeCl_3$ с т. кип. 167° (746,5 *мм*); n_D^{20} 1,4948; d_4^{20} 1,6975: выход 4% и 44 *г* $ClCH_2CH_2GeCl_3$ с. т. кип. 188° (746,5 *мм*); n_D^{20} 1,50,94; d_4^{20} 1,7587; выход 38%.

Винилтрихлоргерман $CH_2 = CHGeCl_3$

Смесь, состоящая из 49 *г* $ClCH_2CH_2GeCl_3$ и 31 *г* хинолина, перегнана из колбы до 200°. Перегонкой 35 *г* дестиллата на колонке получено 4 *г* $GeCl_4$ с т. кип. 83° и 11 *г* $CH_2 = CHGeCl_3$ с т. кип. 127,5° (745,5 *мм*); n_D^{20} 1,4816; d_4^{20} 1,6520; выход 26,6%.

Найдено %: C 11,40; 11,46; H 1,32; 1,36; Ge 34,73; 34,90; Cl 51,46; 51,12
$C_2H_3GeCl_3$. Вычислено %: C 11,65; H 1,46; Ge 35,24; Cl 51,63

Аллилтриметилстанан $CH_2 = CHCH_2Sn(CH_3)_3$

К C_3H_5MgBr, полученному в 0,1 *л* эфира из 4 *г* магния и 12 *г* бромистого аллила, прилито 20 *г* $(CH_3)_3SnBr$ [6]. После 10 *ч* кипячения и обычной последующей обработки на колонке выделено 8 *г* аллилтриметилстанана, т. кип. 125,5° (642 *мм*); n_D^{20} 1,4734; d_4^{20} 1,2549; выход 47,6%.

Найдено %: Sn 57,69; 57,95
C_6H_4Sn. Вычислено %: Sn 57,93

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены германийорганические соединения с непредельными радикалами: $CH_2 = CHCH_2GeCl_3$; $CH_2 = C(CH_3)CH_2GeCl_3$; $CH_2 = CHGeCl_3$; $CH_2 = CHCH_2Ge(CH_3)_3$; $CH_2 = CHCH_2Ge(C_2H_5)_3$; $CH_2 = C(CH_3)CH_2Ge(CH_3)_3$; $(CH_2 = CHCH_2)_2Ge(CH_3)_2$ и $(CH_2 = CHCH_2)_3GeCH_3$.
2. Установлено, что SO_2Cl_2 в присутствии перекиси бензоила хлорирует $C_2H_5GeCl_3$ с образованием α- и β-хлорэтилтрихлоргерманов в соотношении 1 : 9.
3. Найдено, что хинолин легко отщепляет HCl от $ClCH_2CH_2GeCl_3$, образуя $CH_2 = CHGeCl_3$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 69, 1729 (1947).
2. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 72, 198 (1950).
3. E. G. Rochow, R. Didchenko, R. C. West, J. Am. Chem. Soc. 73, 5486 (1951)
4. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко и Е. А. Чернышев, ДАН 97, № 4, 687 (1954).
5. L. H. Sommer, T. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 68, 485 (1946).
6 C. A. Kraus, W. V. Sessios, J. Am. Chem. Soc. 47, 2361 (1925).

А. Ф. ПЛАТЭ и В. И. СТАНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТЕНА ИЗ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Общепринятым лабораторным методом получения циклопентена является дегидратация циклопентанола, который, в свою очередь, получают гидрогенизацией циклопентанона, синтезируемого из адипиновой кислоты. Получение циклопентена из циклопентадиена при действии гексааммиаката кальция описали Казанский и Глуш

нев [1]. Давид, Дюпон и Пако [2] обнаружили перегиб на кривой гидрогенизации циклопентадиена в спиртовом растворе в присутствии скелетного никеля при комнатной температуре и атмосферном давлении. Прервав гидрогенизацию циклопентадиена после поглощения 1 *моля* водорода, они выделили небольшое количество циклопентена. В одном патенте [3] описано образование циклопентена с выходом 40% при гидрогенизации циклопентадиена при 430—470° и атмосферном давлении в присутствии катализатора $NiMoO_2$. Другие исследователи также изучали гидрогенизацию циклопентадиена, но с целью получения конечного продукта гидрирования — циклопентана [4—8].

Таблица

Опыты по гидрогенизации циклопентадиена (15 *г* скелетного никеля, начальное давление 70—80 *атм*, температура ~ 20°)

Опыты	Количество спирта в *мл*	Количество циклопентадиена в *мол*	Поглощено H_2 в *мол*	Молярное отношение поглощенного H_2 к взятому циклопентадиену	Выход циклопентена в % от теорет.*
1	80	1,05	0,95	0,9 : 1	52
2	50	1,14	1,09	0,96 : 1	63
3	50	1,17	1,17	1 : 1	65
4	25	1,0	1,0	1 : 1	65
5	25	1,0	1,0	1 : 1	68
6	—	1,20	1,20	1 : 1	70
7	—	1,17	1,17	1 : 1	70

* Приведен выход циклопентена, выделенного при разгонке на колонке, эффективностью в 40 теоретических тарелок.

С препаративной целью нами были поставлены опыты по гидрогенизации циклопентадиена под давлением и при комнатной температуре в присутствии скелетного никеля, т. е. в условиях получения циклопентана [8], но с остановкой процесса гидрогенизации после поглощения 1 *моля* водорода. В каждый опыт бралось от 66 до 80 *г* циклопентадиена и 15 *г* катализатора. Оказалось, что в этих условиях процесс протекает достаточно избирательно и при разгонке катализата на колонке в основном, с выходом до 70%, получается чистый циклопентен, наряду с небольшими количествами непрореагировавшего циклопентадиена (в головной фракции) и циклопентана (в остатке от перегонки). Результаты некоторых опытов приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклопентадиен (т. кип. 40—42°) получался деполимеризацией технического дициклопентадиена [фракция с т. кип. 68—70° (19—20 *мм*)].

Катализатор готовился из сплава никель — алюминий (1 : 1), раздробленного на кусочки размером ~5 *мм*, путем выщелачивания 50% содержащегося в нем алюминия. Все опыты были проведены над одной порцией катализатора; его активность обычно сохранялась до тех пор, пока в результате работы он не истирался в порошок.

Опыты по гидрогенизации проводились во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали емкостью 250 *мл*. После загрузки катализатора (15 *г*), и свежеперегнанного циклопентадиена (66—80 *г*), а также растворителя в случае применения последнего, автоклав продувался водородом, после чего создавалось давление в 70—80 *атм* водорода. Вначале поглощение водорода происходило со скоростью 5—6 *л/ч*, однако вследствие разогревания смеси в результате протекающей реакции, через 20—25 *мин*, скорость значительно возрастала и после повторной подкачки водорода скорость его поглощения достигала 25—30 *л/ч*. В случае значительного разогревания автоклава перед очередной подкачкой водорода его следует охладить до комнатной температуры. Если же начальное давление водорода ниже 50 *атм*, то заметного разогревания не происходит и поглощение водорода протекает со скоростью только 8—9 *л/ч*.

После поглощения 1 *моля* водорода на 1 *моль* циклопентадиена (для более полного отсчета давления удобно пользоваться манометром с ценой деления 1 *атм*) автоклав охлаждали проточной водой и избыток водорода спускали, после чего выгружали продукт реакции. Катализатор промывали спиртом, который присоединяли к гидрогенизату, а катализатор сохраняли до следующего опыта под слоем спирта. Весь процесс гидрирования обычно занимал $1^3/_4$—2 *ч*. Продукт реакции промывали

водой, сушили хлористым кальцием и перегоняли на колонке с насадкой из одиночных витков нихромовой спирали эффективностью в 40 теоретических тарелок. Выходы циклопентена приведены в таблице; константы его следующие: т. кип. 44,0° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4222; d_4^{20} 0,7715.

Литературные данные [9]: т. кип. 44,2—44,4° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4228; d_4^{20} 0,7713.

ВЫВОДЫ

Предложен удобный лабораторный способ получения циклопентена гидрогенизацией циклопентадиена с выходом до 70%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский и Н. Ф. Глушнев, Изв. АН СССР, серия хим. 1938, 1065.
2. S. David, G. Dupont, C. Paquot, Bull. (5), 11, 561 (1944).
3. H. R. Arnold, J. A. Carnahan, Ам. пат. 2581531; C. A. 46, 7579 (1952).
4. J. F. Eijkman, Chemisch Weekblad 1, 7 (1903); C. 1903, II, 982.
5. Н. Д. Зелинский и Р. Я. Левина, Ber. 66. 477 (1933).
6. Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, Уч. зап. МГУ 3, 213 (1934).
7. Buu-Hoï, P. Cagniant, J. Janicaud, C. r. 213, 729 (1941).
8. Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева, Синтезы органических соединений, сб. 1, Изд. АН СССР, 1950, стр. 158.
9. Б. А. Казанский, Е. М. Терентьева и Т. Ф. Буланова, там же, стр. 162.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ И Д. А. КОЧКИН

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

СООБЩЕНИЕ 2. ВИНИЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЛОИДСИЛАНОВ И АЛКИЛДИГАЛОИДСИЛАНОВ КОНТАКТНЫМ СПОСОБОМ

Ранее нами была показана возможность винилирования водородсодержащих алкилдихлорсиланов по реакции: $CH \equiv CH + HSiR_3 \rightarrow CH_2 = CHSiR_3$, где R — галоид, алкил или арил, OR и т. д. [1]. Таким способом были получены метил- и этилвинилдихлорсиланы $CH_3(CH_2 = CH)SiCl_2$ и $C_2H_5(CH_2 = CH)SiCl_2$. Синтез последних производился в автоклаве под давлением 20—30 *атм* при нагревании реакционной смеси алкилдихлорсилана и ацетилена до 170—200°. Винилтрихлорсилан возможно получать также прямым синтезом пропусканием хлористого винила над сплавом меди и кремния при температуре 350—400° [2]. В настоящем сообщении описан контактный метод получения винилтрихлорсилана, метил- и этилвинилдихлорсиланов из соответствующих галоидсиланов и ацетилена. Реакция осуществлялась в контактной трубке с электрообогревом при пропускании смеси ацетилена и галоидсиланов над катализатором палладий на окиси алюминия при температуре 260—300°. Возможно применение и других катализаторов: платины на окиси алюминия, углекислом кальции или барии, силикагеле, а также палладия на тех же носителях.

Указанный метод является новым и в литературе не описан. Преимуществом данного метода является проведение реакции без давления, что делает синтез безопасным и технологически легче осуществимым. При этом получаются более высокие выходы продуктов. Выход винилтрихлорсилана, а также метил- и этилвинилдихлорсиланов в случае контактного метода достигает 45—50%; выход тех же продуктов при винилировании в автоклаве — 30—40%. Получение указанных продуктов можно представить следующими уравнениями:

$$HSiCl_3 + CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CHSiCl_3 \quad (1)$$

$$RSiHCl_2 + CH \equiv CH \rightarrow R(CH_2 = CH)SiCl_2 \quad (2)$$

Образование побочных продуктов винилирования происходит согласно следующим схемам:

$$Cl_3SiCH = CH_2 + HSiCl_3 \rightarrow ClSiCH_2CH_2SiCl_3 \quad (3)$$

$$(Cl)_2RSiCH = CH_2 + HSiRCl_2 \rightarrow Cl_2RSiCH_2CH_2SiRCl_2 \quad (4)$$

Возможно получение в процессе синтеза и других соединений:

$$R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CH_2 + CH \equiv CH \rightarrow R - \overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CHCH = CH_2 \quad (5)$$

$$\text{а)}\ R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CHCH = CH_2 + H\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R \rightarrow R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CHCH_2CH_2\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R$$

или (6)

$$\text{б)}\ R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH = CHCH = CH_2 + H\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R \rightarrow R\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}CH_2CH = CHCH_2\overset{Cl}{\underset{Cl}{Si}}R$$

Аппаратура для проведения винилирования состояла из трубчатой муфельной печи с электрообогревом, контактной трубки из нержавеющей стали длиной 600—700 *мм* и диаметром 18 *мм*, осушительных склянок с серной кислотой и хлористым кальцием, приемника и обратного холодильника с ловушкой, охлаждаемой сухим льдом с ацетоном. Ректификация продуктов синтеза производилась на ректификационной колонке высотой 150 *мм* с металлической насадкой (20 теоретических тарелок).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

1. Приготовление катализатора (палладий на окиси алюминия). 13 *г* червяковой окиси алюминия в виде цилиндров 3 *мм* × 3 *мм* пропитывались водным раствором 0,18 *г* хлористого палладия. Раствор хлористого палладия вместе с окисью алюминия выпаривался в фарфоровой чашке, при постоянном перемешивании, досуха. Таблетки окиси алюминия с хлористым палладием переносились в реакционную трубку и нагревались в токе водорода при температуре 260—300° в течение 3—4 *ч*. При этом хлористый палладий восстанавливался до металлического палладия. Водород перед поступлением в трубку осушался хлористым кальцием и серной кислотой. Катализатор, приготовленный указанным способом, содержал 0,8% палладия.

2. Получение винилтрихлорсилана винилированием силикохлороформа. В реакционную трубку с катализатором, распределенным по всей длине трубки, пропускалась при температуре 260—300° газообразная смесь силикохлороформа $HSiCl_3$ [т. кип. 31—33° (756 *мм*), содержание Cl 78,42%] и ацетилена. Ацетилен предварительно осушался пропусканием через хлористый кальций. Смешение ацетилена и силикохлороформа осуществлялось в отградуированной склянке Тищенко, в которую наливался силикохлороформ. Пропускаемый через склянку ацетилен увлекал за собой необходимое количество силикохлороформа, который подавался в реакционную трубку со скоростью 20—25 *мл/ч*. Полнота вступления ацетилена в реакцию контролировалась скоростью его прохождения на выходе установки винилирования. При синтезе в течение 3 *ч* было получено 60 *г* конденсата. Продукты реакции, как установлено фракционированием и анализом, содержали следующие соединения: 1) 25,2 *г* силикохлороформа, не вошедшего в реакцию [т. кип. 32—35° (756 *мм*): 42% к весу конденсата]; 2) 21,3 *г* винилтрихлорсилана [т. кип. 92° (742 *мм*); n_D1,4350; d_4^{20} 1,2650; 35,5% к весу конденсата, выход 51,3% от теорет., считая па пошедший в реакцию силикохлороформ]; 3) 5,8 *г* гексахлордисилилэтана $Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$ [т. кип. 200,5° (748 *мм*); 9,8% к весу] и 4) 6,9 *г* высококипящих продуктов (11% к весу).

3. Получение винилметилдихлорсилана винилированием метилдихлорсилана В трубку с тем же катализатором пропускалась смесь метилдихлорсилана (т. кип. 41,0—43,0°; d_4 1,1047) и ацетилена при температуре 260—280° в течение 3 *ч*. Было пропущено 70 *г* метилдихлорсилана и собрано 65,0 *г* конденсата. После фракционирования продуктов синтеза на колонке были получены следующие соединения:

---

* В работе принимала участие студентка Иркутского государственного университета В. В. Виноградова.

1) 24,0 *г* метилдихлорсилана (40% к весу); 2) 24,3 *г* метилвинилдихлорсилана (т. кип. 91° (742 *мм*); n_D^{20} 1,4270; d_4^{20} 1,0868; выход 45%, считая на пошедший метилдихлорсилан); 3) 6,3 *г* диметилтетрахлордисилилэтана

$$CH_3\underset{Cl}{\overset{Cl}{|}}{Si}CH_2CH_2\underset{Cl}{\overset{Cl}{|}}{Si}CH_3$$

[т. кип. 72—73,0° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,2628]; 4) 9,3 *г* высококипящих продуктов.

4. **Получение этилвинилдихлорсилана винилированием этилдихлорсилана.** В трубку с палладием на окиси алюминия подавался ацетилен из баллона, а из градуированой бюретки через боковую трубку 84,5 *г* этилдихлорсилана [т. кип. 74,5—76,0° (756,0 *мм*); n_D^{20} 1,4129; d_4^{20} 1,0849] при температуре 260—270° в течение 4,5 *ч*. Было получено 75,0 *г* конденсата. После фракционирования были получены следующие соединения: 1) 35,0 *г* этилдихлорсилана, не вошедшего в реакцию (46,6% по весу к конденсату); 2) 20,7 *г* этилвинилдихлорсилапа [выход 34,8%; т. кип. 118,5—119,5° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4385; d_4^{20} 1,0664]; 3) 3,5 *г* (4,7% по весу) диэтилтетрахлордисилилэтапа; [т. кип. 100—102° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,187]; 4) 13,0 *г* (17,2% по весу) высококипящих продуктов.

Нами предполагается, что указанный метод может быть применен для винилирования арилдигалоидсиланов.

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность винилирования водородсодержащих галоид- и алкилдигалоидсиланов: силикохлороформа, метил- и этилдихлорсиланов пропусканием через контактную трубку ацетилена и указанных соединений над катализаторами при нагревании до 260—300°.

2. Указанный метод не требует применения давления, проще технологически осуществим.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, ДАН 109, 113 (1956).
2. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 174.

Е. И. ТИНЯКОВА, Е. К. ХРЕННИКОВА и Б. А. ДОЛГОПЛОСК

РОЛЬ ДВУСЕРНИСТОГО ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ

В предыдущей работе [1] нами показано, что многие ускорители вулканизации, к которым относится этилендиамин и его производные, этаноламины и оксикарбонильные соединения, при температуре вулканизации взаимодействуют с серой с образованием в качестве основного продукта сероводорода. По аналогии со многими окислительно-восстановительными системами, действующими с участием кислорода через стадию перекиси водорода, реакция серы с ускорителями вулканизации может быть рассмотрена следующим образом:

$$DH_2 + S_8 \nearrow HSSH \searrow \cdot SH \rightarrow H_2S, \quad DH_2 + S_8 \searrow HS_8H \nearrow \cdot SH$$

где DH_2 — ускоритель вулканизации.

Ответственными за инициирование процесса вулканизации являются радикалы · SH, образующиеся при распаде двусернистого или многосернистого водорода. Распад двусернистого водорода в растворе каучука при температуре 50—70° вызывает превращение каучука в гель [1]. Распад двусернистого водорода в парафиновых и ароматических углеводородах приводит к количественному выделению сероводорода и

Таблица

Состав продуктов взаимодействия двусернистого водорода, серы и моноэтаноламина с α-пентеном *

Фракции	Наименование фракции	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{15}	n_D^{15}	Молекулярный вес	Элементарный состав в %			Выход фракции в %
						C	H	S	
Двусернистый водород + α-пентен; продолжительность реакции 15 *ч* 50°, концентрация H_2S_2 в пентене 0,925 *г-мол/л*									
I	Диамилмоносульфид	86—87 (12—13)	0,8446 (0,8439)	1,4572 (1,4584)	174 (174)	68,44 (68,96)	12,72 (12,64)	18,37 (18,39)	62
II	Диамилдисульфид	68—75 (1)	0,9381		201 (206)	58,2 (58,25)	10,58 (10,68)	30,44 (31,07)	12,1
III		76—96 (1)				56,28	10,48	33,84	
IV	Диамилтетрасульфид	100—107 (1)	d_4^{20} 1,0134	n_D^{20} 1,5280	268 (270)	47,25 (44,44)	8,92 (8,15)	43,84 (47,40)	22,0
Сера + моноэтаноламин + α-пентен; продолжительность реакции 10 *ч* 130°; концентрация S = 0,89 *г-мол/л*; концентрация моноэтаноламина 1,0 *г-мол/л*									
I	Диамилмоносульфид	86—90 (12)	0,8437	1,4568	170	68,66	11,54	19,47	28,6
II	Диамилдисульфид	120—125 (12—13)	0,9310	n_D^{20} 1,5001	208	62,17	9,97	27,95	30,0

* В скобках указаны константы веществ по литературным данным и рассчитанные значения молекулярных весов и элементарный состав.

серы [1, 2]. Нами установлено, что при распаде двусернистого водорода в α-олефинах (стироле, α-метилстироле, α-пентене и изопрене), играющих роль акцепторов свободных радикалов, при температуре 50—70°, реакция протекает без выделения сероводорода и серы с образованием продуктов присоединения (моно-, ди- и тетрасульфидов).

Подавление реакции выделения сероводорода связано с улавливанием промежуточных продуктов распада (радикалов · SH) непредельными соединениями. Подобный же эффект наблюдается при взаимодействии серы с моноэтаноламином, в растворе α-пентена и α-метилстирола при температуре 130°. В растворе этилбензола эта реакция приводит к выделению 80% от теорет. сероводорода. В растворе указанных α-олефинов процесс идет только в сторону образования продуктов присоединения без выделения сероводорода. В таблице приведен состав продуктов взаимодействия двусернистого водорода с α-пентеном и серы с моноэтаноламином в том же растворителе.

Образование моно- и полисульфидов связано только с возникновением активных промежуточных продуктов распада двусернистого водорода, так как сероводород в условиях проведения реакции в отсутствие свободных радикалов к двойной связи не присоединяется. Образование указанных продуктов можно объяснить, исходя из представлений об участии в инициировании и развитии процесса радикалов HS · и HS_2 ·.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двусернистый водород получался фракционированной разгонкой многосернистого водорода [3]; т. кип. 75°. α-Пентен получался из бромистого этила и хлористого аллила [4]; т. кип. 30°; n_D^{20} 1,3720; d_4^{20} 0,6589. Изопрен, стирол, α-метилстирол перед употреблением освобождались от стабилизатора встряхиванием с раствором щелочи, отмывались водой, сушились и перегонялись.

Реакция взаимодействия компонентов проводилась в запаянных ампулах в атмосфере азота. По окончании нагревания ампула охлаждалась до —78° и из нее удалялся H_2S, после чего определялась полнота разложения H_2S_2 путем встряхивания с раствором $CdCl_2$. Отсутствие осадка CdS_2 свидетельствовало о полном разложении H_2S_2. В обработанном таким образом растворе определялось содержание меркаптана и общее количество элементарной и полисульфидной серы [5]. Остаток после отгонки α-пентена разгонялся в вакууме.

ВЫВОДЫ

Показано, что распад двусернистого водорода в α-олефинах приводит к образованию только продуктов присоединения (моно-, ди- и тетрасульфидов) без выделения сероводорода и свободной серы. Аналогичные результаты получаются при взаимодействии серы с моноэтаноламином (ускорителем вулканизации) в растворе α-олефинов.

Выделены и охарактеризованы продукты взаимодействия.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
18. VI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова, Б. А. Долгоплоск и В. Н. Рейх, ЖОХ 26 (1956).
2. Bloch, Höhn, Ber. 41, 1961 (1908).
3. Bloch, Höhn. Ber. 41, 1975 (1908).
4. Б. А. Казанский и др., ЖОХ 17, 1505 (1947).
5. В. В. Гурова, Б. В. Болотников, Ж. резин. пром., № 6, 61, 1933.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 9

ХРОНИКА

ВТОРАЯ ОБЪЕДИНЕННАЯ НАУЧНАЯ СЕССИЯ ИНСТИТУТОВ ХИМИИ АКАДЕМИЙ НАУК ЗАКАВКАЗЬЯ

Немного более двух лет назад в Тбилиси была созвана первая объединенная научная сессия институтов химии Грузинской, Азербайджанской и Армянской академий наук. Сессия приняла тогда решение систематически созывать такие сессии и следующую сессию созвать в г. Баку.

С 23 по 27 апреля с. г. в столице советского Азербайджана — г. Баку — проводила свою работу вторая объединенная сессия. Сессию открыл президент Академии наук Азербайджана академик АН Азербайджанской ССР М. М. Алиев, отметивший полезную инициативу химиков по созыву объединенных научных сессий, которые способствуют установлению более тесной научной связи между работниками химической науки и промышленности; он пожелал плодотворной работы сессии.

На сессии было заслушано 19 докладов, посвященных ряду актуальных проблем современной химической науки, тесно связанных с запросами народного хозяйства. В большинстве докладов были сообщены новые и важные данные о химической характеристике и возможности использования природных богатств трех республик Закавказья.

Большое внимание участников сессии привлек доклад делегата XX съезда КПСС академика АН Азербайджанской ССР Ю. Г. Мамедалиева, который остановился на очередных задачах развития нефтехимической промышленности в свете решений XX съезда КПСС. Докладчик обратил внимание на большие перспективы развития производства таких важных продуктов, как удобрений, ядохимикатов, синтетического спирта, моющих средств, синтетического волокна и т. д., на базе химической переработки нефти.

Адсорбции и катализу был посвящен ряд докладов (Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин, А. З. Шихмамедбекова, Т. И. Мамедов, З. Г. Зульфугаров, Г. В. Крмоян, Г. И. Микаэлян, Х. И. Арешидзе и Г. В. Цицишвили), в которых были сообщены новые данные по характеристике ряда катализаторов и адсорбентов для некоторых практически важных адсорбционных и каталитических процессов. В докладах А. Т. Бабаян, Б. К. Зейналова, Р. М. Лагидзе, Ш. М. Мамедова и Л. Д. Меликадзе были освещены вопросы расщепления четвертичных аммониевых соединений, комплексного использования продуктов парафинистого дестиллата, алкилирования бензола уксуснокислыми эфирами, синтеза и превращений α-галоидоэфиров и природы высокомолекулярной ароматики нефти. Исследованию структурно-механических свойств и использованию глинистых суспензий в нефтебурении были посвящены доклады А. К. Мискарли, А. М. Гаспаряна и А. П. Заминяна, М. М. Гурвича и Л. А. Абдурагимовой. Доклады И. Л. Багбанлы и Е. М. Нанобашвили осветили ряд вопросов аналитической химии и геохимии меди, галлия и германия. Доклады М. В. Дарбиняна и М. Налчаджаняна касались характеристики использования магнезиального сырья и механизма разъедания электродов при электросварке стекла.

При обсуждении докладов на сессии развернулись оживленные прения, в которых активное участие приняли ученые-химики Азербайджана. Были высказаны пожелания дальнейшего развития ряда теоретических исследований и приближения и использования результатов ряда исследований в промышленности. Выступавшие единодушно отметили хорошую организацию сессии со стороны руководства Азербайджанской Академии наук и Института химии Азербайджанской Академии наук.

Результаты сессии подытожил директор Института химии Азербайджанской Академии наук Г. Х. Эфендиев. Он отметил, что сессия способствовала обмену опытом и дальнейшему укреплению творческой связи между закавказскими химиками. Одновременно наметились направления, в которых целесообразно проводить совместную работу. Сессия одобрила заслушанные доклады и отметила, что институты химии академий наук трех республик Закавказья проводят работу в актуальных областях современной химической науки, связанных с запросами народного хозяйства. Было принято решение наметить вопросы для совместной разработки и издать материалы сессии. Следующую сессию намечено провести в Ереване в 1957 г.

Участники сессии ознакомились с работой ряда научных учреждений и промышленности и с достопримечательностями г. Баку.

14

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Г. Уразов и Д. П. Богацкий. Основы новых методов химической переработки комплексных железных и никелевых руд 1029

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина. Природа поверхности и сорбционные свойства активных углей. Сообщение 2. Исследование влияния химически адсорбированного и хемосорбированного кислорода на адсорбционные свойства активных углей по парам воды 1038

В. В. Герасимов и И. Л. Розенфельд. Исследование эффективности протекторов из сплавов алюминия с цинком 1050

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, Б. П. Готтих и А. Н. Несмеянов. Синтез алкенил-β-хлорвинилкетонов 1053

В. С. Чугунов. Синтез и свойства трифенилсилоксисиланов и продуктов их гидролиза 1059

М. Ф. Шостаковский, Д. А. Кочкин и В. М. Рогов. Исследования в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнеорганических соединений. Сообщение 6. Получение вторичных диалкил-(арил)-хлорсиланов, диалкил-(арил)силанолов и некоторые их превращения 1062

М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева. Оптическое исследование тетраэтилсилана, этилсиланхлоридов и закономерности хлорирования этих соединений 1070

Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян. Полиеновые соединения. Сообщение 1. Синтез 1,5-арилзамещенных гексатриена-1, 3, 5 1079

А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова и Ю. П. Егоров. О взаимодействии пяти- и шестичленных кремнеуглеводородов с атомом кремния в цикле с концентрированной серной кислотой 1085

И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев. Исследование в области стереохимии циклических соединений. Сообщение 13. Синтез и стереохимия изомерных декалин-1,2-дикарбоновых кислот 1091

Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин. Гидрирование изопропенилциклопропана в присутствии платиновой черни 1102

А. В. Топчиев, Л. М. Розенберг, М. М. Кусаков и М. В. Шишкина. Исследование состава нафтеновой части керосиновой фракции туймазинской (девонской) нефти 1109

С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина и Л. Б. Трухманова. Сополимеризация двуэтиленовых углеводородов с простыми виниловыми эфирами. Сообщение 1. Особенности процесса сополимеризации хлоропрена и простых виниловых эфиров 1120

П. А. Бажулин, А. И. Соколовская, Н. А. Беликова, А. Л. Либерман и А. Ф. Платэ. Оптический метод исследования углеводородов. Сообщение 9. Спектры комбинационного рассеяния некоторых нафтенов 1130

Л. И. Анцус и А. Д. Петров. Механизм каталитической полимеризации пропилена под давлением 1135

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Л. Либерман, М. А. Прянишникова и Б. А. Казанский. К вопросу о физических свойствах цис-1, 3, 5-триметилциклогексана . 1142

Б. М. Михайлов и Г. С. Тер-Саркисян. Полиеновые соединения. Сообщение 12. Синтез арилбордихлоридов 1144

А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и И. Е. Долгий. Синтез непредельных германийорганических соединений 1146

А. Ф. Платэ и В. И. Станко. Получение циклопентена из циклопентадиена 1148

М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин. Исследования в области синтеза и превращений виниловых соединений кремния. Сообщение 2. Винилирование водородсодержащих галоидсиланов и алкилдигалоидсиланов контактным способом 1150

Е. И. Тинякова, Е. К. Хренникова и Б. А. Долгоплоск. Роль двусернистого водорода в процессе вулканизации 1152

ХРОНИКА

Вторая объединенная научная сессия институтов химии Академии наук Закавказья 1155

Цена 10 р. 50 к.